

Über das Herbipolin, ein biogenes Amin aus dem Riesenkieselschwamm (*Geodia gigas*)

Von

D. Ackermann und P. H. List

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut und dem Institut für Pharmacie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg

(Der Schriftleitung zugegangen am 30. April 1957)

Die stickstoffhaltigen Extraktstoffe des Riesenkieselschwammes (*Geodia gigas*) wurden schon einmal von Ackermann und Mitarbb.¹ untersucht. Das Ausgangsmaterial stammte damals von der Küste des Adriatischen Meeres (Rovigno) und ergab das Vorhandensein von Agmatin, Guanidin, Glykokollbetain und Methyladenin. Der Befund von Dimethylhistamin war zwar durch C, H, N und Au-Werte sowie positiven Ausfall der Diazoreaktion gestützt, doch reichte die Menge zur Darstellung anderer Salze als des Chloraurates und vor allem für eine N-Methylbestimmung nicht aus. Das gleiche galt für zwei Körper der Formel $C_7H_{14}O_2N_6$ und $C_{14}H_{30}O_3N_2$ (schon früher als Eledonin bezeichnet).

Wir haben nun diese Untersuchungen wieder aufgenommen und verwandten diesmal einen Riesenkieselschwamm, der an der Westküste von Schweden (Kristineberg)* gesammelt war und zu etwas andern Resultaten führte.

Es gelang uns dabei aus der Silber-Barytfraktion einen Körper der Formel $C_7H_9ON_5$ zu isolieren, der als freie Base, Hydrochlorid, Pikrat und Chloraurat zur Analyse kam und als Herbipolin bezeichnet werden möge. Auch über seine Konstitution ließen sich bereits Aussagen machen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.



Herbipolin-Kristalle 1 : 80.

¹ F. Holtz, Z. Biol. 81, 65 [1923]; D. Ackermann, F. Holtz u. H. Reinwein, ebenda 82, 278 [1924].

* Das schwer zu beschaffende Material wurde uns von Herrn Prof. Dr. John Runnström und Herrn Dr. Gunnar Gustafson (Kristijbergs Zoologiska Station) zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Die freie Base kristallisiert in feinen mikroskopischen Prismen (vgl. die Abbild.), die in Wasser gut löslich, in Alkohol praktisch unlöslich sind. Sie ist optisch inaktiv. — Die Millonprobe, Ninhydrin-, Sakaguchi- und Diazo-Probe sind negativ.

In der Purinbasenfraktion fanden wir wiederum Adenin, das uns schon bei einer großen Zahl der von uns untersuchten niederen Tiere begegnet war.

Beschreibung der Versuche

10 kg Riesenkieselschwamm waren in Stücke zerschnitten und frisch in Alkohol konserviert. Der Alkohol wurde abgossen. Den Rückstand zerkleinerten wir im Fleischwolf, verrührten mit Wasser und colierten durch Leinwand, worauf mit der Presse ein Kuchen entstand, der mit heißem Wasser extrahiert und nochmals abgepreßt wurde. Die so erhaltenen wäßrigen Flüssigkeitsmengen wurden mit dem Konservierungsalkohol vereinigt, das Ganze durch Kieselgurfiltration von einer Trübung befreit und nun im Umlaufverdampfer auf 2 l gebracht. — Zugabe von 100 ccm 50-gew.-prozentiger Schwefelsäure lieferte einen leichten grauweißen Niederschlag, der durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit 5-proz. Schwefelsäure gewaschen wurde. Er enthielt etwas Eisen. Die Murexidprobe war negativ. Er wurde nicht weiter untersucht.

Die schwefelsaure Lösung fällten wir mit 3,2 l Phosphorwolframsäure (500 g + 1 l 5 gew.-proz. Schwefelsäure) unter Benützung eines Rührwerkes völlig aus. Am andern Tage wurde der Niederschlag in bekannter Weise mit Baryt zersetzt, so daß eine schwach schwefelsaure Lösung entstand. Diese engten wir im Vak. stark ein und konnten durch vorsichtigen Zusatz von Methanol 32 g Kaliumsulfat abtrennen. Nach Abdestillieren des Methanols, Zugabe von etwas Wasser und Schwefelsäure bis zur Kongoreaktion fällten wir mit Silbernitratlösung aus und erhielten nun eine

Purinbasenfraktion. Sie wurde abgesaugt, mit verd. Schwefelsäure gewaschen und mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Nachdem dann Luft durchgesaugt und die Schwefelsäure genau mit Baryt beseitigt war, engten wir die Lösung zur Trockene ein und erhielten durch Verrühren mit Methanol 0,5 g eines in Methanol unlöslichen bräunlichen, körnigen Rückstandes. Diesen lösten wir in heißem Wasser und fällten mit alkohol. Pikrinsäure. Es entstanden 0,86 g Pikrat, das aus viel Wasser umkristallisiert die Analysenwerte* des Adeninpikrates ergab. Schmp. 277°.

3,933 mg Sbst.: 5,240 mg CO₂, 0,780 mg H₂O. — 2,955 mg Sbst.: 0,839 ccm N₂ (28°, 730 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₅ H ₅ N ₅ ·C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (364,2) | Ber. C 36,25 | H 2,22 | N 30,78 |
| | Gef. C 36,36 | H 2,22 | N 30,93 |

Das Filtrat der Purinbasensilberfraktion wurde mit Baryt sowie mit weiteren Mengen Silbernitratlösung versetzt, bis der Niederschlag tief braun wurde, als Zeichen, daß genügend Silbernitrat verwandt war. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurde diese

Silber-Barytfraktion mit Schwefelsäure im Überschuß verrieben und durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Aus dem Filtrat des Schwefelsilbers beseitigten wir den Schwefelwasserstoff mit Durchlüftung und die Schwefelsäure genau mit Baryt, so daß eine stark alkalisch reagierende Lösung entstand, die kein Barium und nur Spuren von Schwefelsäure enthielt. — Nach dem Einengen im Vak. blieb ein reichlicher brauner Sirup mit Kristallkrusten zurück. Er wurde mit wenig Wasser versetzt, bis alles wieder in Lösung war, worauf wir mit Methanol

* Analysen sämtlich von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, Bamberger Str. 20.

eine Fällung erzeugten, die nach Absaugen und Waschen mit Methanol 1,5 g wog. Nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser bei Gegenwart von etwas Tierkohle erschienen in der eingeeengten Lösung weiße, an der Gefäßwand haftende Kristallmassen, die an der Oberfläche eine speckig glänzende Haut lieferten. Nach dem Absaugen und Waschen mit Methanol blieb ein fest zusammenhängender dünner Kristallkuchen übrig (0,54 g).

Da die Analyse keine verwertbaren Werte gab, lösten wir in heißem Wasser und fällten mit alkohol. Pikrinsäurelösung. Das schwerlösliche Pikrat lieferte jetzt Analysenwerte, die auch nach dem Umkristallisieren die gleichen blieben.

4,182 mg; 4,424 mg Sbst.: 5,880; 6,240 mg CO₂, 1,090; 1,230 mg H₂O. — 2,905; 2,901 mg Sbst.: 0,723 ccm N₂ (29°, 735 mm), 0,728 ccm N₂ (29°, 731 mm).

C₇H₉O N₅·C₆H₃O₇N₃ (408,3) Ber. C 38,24 H 2,96 N 27,45
Gef. C 38,37; 38,49 H 2,92; 3,11 N 27,21; 27,28

Das Pikrat kristallisierte in mikroskopischen Prismen und schmolz bei 292 bis 295°.

Der größte Teil des Pikrates wurde nach Ansäuern seiner Lösung mit Salzsäure durch Ausäthern in eine Lösung des Hydrochlorids verwandelt, das ein in Alkohol schwerlösliches Kristallpulver gab.

4,462 mg Sbst.: 6,335 mg CO₂, 1,900 mg H₂O. — 2,967 mg Sbst.: 0,863 ccm N₂ (30°, 732 mm). — 8,333 mg Sbst.: 5,550 mg AgCl.

C₇H₉ON₅·HCl (215,7) Ber. C 38,98 H 4,67 N 32,48 Cl 16,44
Gef. C 38,75 H 4,77 N 31,56 Cl 16,47

Einen Teil des Hydrochlorids verwandelten wir durch Fällung seiner Lösung mit 30-proz. Goldchloridchlorwasserstoffsäure in das Chloroaurat, das aus Salzsäure umkristallisiert wurde.

5,270 mg Sbst.: 3,150 mg CO₂, 0,900 mg H₂O, 1,987 mg Au. — 3,368 mg Sbst.: 0,395 ccm N₂ (28°, 731 mm), 1,271 mg Au.

C₇H₉ON₅·HAuCl₄ (519,0) Ber. C 16,19 H 1,94 N 13,49 Au 37,98
Gef. C 16,31 H 1,91 N 12,79 Au 37,70; 37,76

Den Rest des Hydrochlorids lösten wir in Wasser, gaben etwas Schwefelsäure und Silbersulfat im Überschuß zu. Das Filtrat des entstandenen Chlorsilbers wurde mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit und die Lösung nach Durchlüftung so lange mit Barytwasser gefällt, bis die Schwefelsäure genau beseitigt war, ohne daß Baryt im Überschuß vorhanden gewesen wäre. Das Filtrat des Bariumsulfates gab eine Lösung der freien Base. Dieselbe drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nicht. Beim Einengen erschienen weiße, leichte, mikroskopische Kristalle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. (Kofler) 315°. Papierchromatographisch zeigte sich jetzt nur ein Fleck; R_F 0,07 (Butanol: Eisessig: Wasser = 6:1:2; Schleicher & Schüll, Nr. 2043b, Mgl). Diazo- und Sakaguchi-Probe waren negativ.

4,826; 4,815 mg Sbst.: 8,270; 8,245 mg CO₂, 2,210; 2,170 mg H₂O. — 2,192; 2,885 mg Sbst.: 0,766 ccm N₂ (30°, 734 mm), 1,028 ccm N₂ (29°, 720 mm).

C₇H₉O N₅ (179,2) Ber. C 46,92 H 5,06 N 39,09
Gef. C 46,76; 46,73 H 5,12; 5,04 N 38,02; 38,15

Die zu tief liegenden N-Werte ließen sich durch veränderte Analysemethoden (verlängertes Rohr; Wasser im Blasenähler) wie folgt verbessern:

2,395 mg Sbst.: 0,868 ccm N₂ (31°; 726 mm)
Ber. 39,09 Gef. 38,89

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Zusammenfassung

In dem Riesenkieselschwamm (*Geodia gigas*) wurden neuerdings Adenin und eine Base $C_7H_9ON_5$ gefunden, die wir Herbipolin nennen. Über ihre Konstitution wird demnächst berichtet.

Summary

Adennine has been found in the giant siliceous sponge (*Geodia gigas*) together with a base $C_7H_9ON_5$ which has been given the name Herbipoline. The constitution of the latter substance will be discussed in a subsequent communication.