41. *Über die Bestandteile des Laganum (Echinoidea) I.*

Von Munio KOTAKE.

Forschungs-Anstalt für Physik und Chemie, Tokyo

(Rec. March 12, 1927. Comm. by R. MAJIMA, M.I.A., March 12, 1927.)

Laganum wächst mit ungeheurer Vermehrungskraft in der Untiefe unserer Meere, besonders in eingeschlossenen Meeren, wie der Tokyo- oder Osaka-Bucht, und gehört zu Irregularia, Echinoidea, Echinoidermata. Man glaubt, dass es schädigende Wirkung auf andere Lebewesen des Meeres, z. B. Muscheln, ausübt. Der giftige Bestandteil, dessen Aufklärung diese Arbeit bezweckt, ist noch nicht bekannt, aber im Laufe der Untersuchung hat der Verfasser etwas Neues gefunden, das im Folgenden mitgeteilt werden soll.

Wenn man Laganum eine Nacht lang im Wasser stehen lässt und es nachher gut umrührt, so kann man den oberflächlichen hornartigen Teil leicht vom inneren Körper ablösen. Dieser Teil wird gut gepulvert und mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung bekommt man Cholesterin und ein Öl, von ersterem ziemlich viel, von letzterem wenig. Ausserdem wird aus dieser Teil N-freier, nur in viel Eisessig löslicher Farbstoff gewonnen. Cholesterin ist also der Hauptbestandteil seiner oberflächlichen Teile.

Durch Verseifung des ätherischen Extrakts des inneren Körpers mit Kalilauge bekommt man geringe Menge Cholesterin und nicht kristallisierbare Fettsäure. Da die Ausbeute dieser Fettsäure gering war, hydrierte Verfasser die alkoholische Lösung nicht gereinigter Säure Pd-schwarz als Katalysator und erhielt Kristalle, die leicht aus Methylalkohol als Blättchen von Schm. P. 68,5°–70° umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt des Kristalls stimmt zwar mit dem der Stearinsäure überein, aber die Analyse der Säure durch Verfasser zeigt, dass sie genau 20-C enthält. Da der Schmelzpunkt der Säure des Verfasser und deren Säureamids (Schm. P. 104–5°) verschieden von dem der bisher bekannten 20-C haltigen gesättigten Fettsäure, d.h. der Arachinsäure (Schm. P. 77°), ist, glaubt Verfasser, es hier mit einer ungesättigten, wahrscheinlich eine Seitenkette enthaltenden Fettsäure zu tun zu haben. Infolgedessen vermutet Verfasser in Laganum eine

neue und zwar, wie aus der Menge des aufgenommenen Wasserstoffes anzunehmen ist, eine Doppelbindung enthaltende 20-C-atomige Fettsäure, die er Lagansäure genannt hat. Dann ist das kristallisierte Produkt Dihydro-lagansäure.

Die Bestimmung der Stellung der Doppelbindung und der Seitenkette behält sich Verfasser für die nächste Mitteilung vor.

Beschreibung der Versuche.

1) Behandlung der oberflächlichen Teile. Gewinnung des Cholesterins.

650 g getrocknetes Pulver werden mit Äther gut extrahiert. Durch Abdünsten der getrockneten ätherischen Lösung erhält man bräunlichen fettartigen Rückstand, der nach dem Trocknen auf Ton aus Metnylalkohol gut kristallisiert. Schm. P. 144°–145°. Diese Kristalle bilden mit Digitonin unlösliche Kristalle und zeigen auch Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Reaktion wie Cholesterin. Durch Mischprobe und Analyse wird diese Substanz weiter als Cholesterin bestätigt.

2) Behandlung der inneren Teile. Dihydro-lagansäure.

2,5 Kg gepulverte und getrocknete Masse der inneren Teile werden mit Äther extrahiert. Nach dem Abdünsten des Äthers wird der Rückstand mit Kalilauge auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Diesmal wird auch etwas Cholesterin aus dem ätherischen Extrakte der Verseifungsprodukte gewonnen. Die Kaliseife wird mit Salzsäure gespalten und wieder ausgeäthert. Da das ätherische Extrakt keine Neigung zur Kristallisation zeigt, wird es in Alkohol gelöst und mit Pd-schwarz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Das absorbiert 1,2 Mol Wasserstoff (berech. für Ölsäure). Nach dem Filtrieren und Verjagen des Alkohols erhält man farblosen Kristallbrei, der auf Ton getrocknet und aus 80% Alkonol mehrere Male umkristallisiert wird. Reine Säure sind farblose Blättchen, die bei 68,5°–70° schmelzen. Diese Kristalle zeigen bei der Mischprobe sowohl mit Stearinsäure als auch mit Arachinsäure Erniedrigung des Schmelzpunkts.

3) Dihydro-lagansäureamid.

Dihydro-lagansäure wird durch Thionylchlorid in Säurechlorid überführt und mit Ammoniak gekocht. Dann erhält man entsprechendes Saureamid, das aus Alkohol kristallisiert wird. Schm. P. 104°–105°.

(Forschungs-Anstalt für Physik und Chemie. Tokyo Japan.)