

# Über den Phosphorgehalt einiger aus Pflanzensamen dargestellter Lecithinpräparate.

Von  
**E. Schulze.**

---

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 2. Mai 1907.)

---

Die Arbeiten von E. Steiger, A. Likiernik und mir<sup>1)</sup> haben zu einem Verfahren zur Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen geführt, welches in folgendem besteht: Die auf das feinste zerriebenen Samen werden, nachdem sie zuvor mit Hilfe von Äther so vollständig wie möglich vom Fett befreit worden sind, bei einer Temperatur von ca. 50° mit absolutem Alkohol extrahiert. Man dunstet den filtrierten Extrakt bei der gleichen Temperatur in einer Schale ein und behandelt den Verdampfungsrückstand mit Äther, der das Lecithin aufnimmt (es ist zweckmäßig, dabei etwas Wasser zuzusetzen.) Die ätherische Lecithinlösung wird zur Reinigung in einem Scheidetrichter mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt; die Beseitigung der dabei häufig entstehenden Emulsionen gelingt in der Regel, indem man Kochsalzkrystalle in den Scheidetrichter bringt und dann noch einmal durchschüttelt. Beim Abdestillieren der von der wässerigen Schicht getrennten ätherischen Lösung<sup>2)</sup> bleibt das Lecithin zurück.

Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß bei Behandlung der fein zerriebenen Samen mit Äther nur ein Teil des Lecithins in Lösung geht, während der Rest sich, wahrscheinlich in Verbindung mit einer Eiweißsubstanz, in der entfetteten Masse vorfindet, aus dieser aber durch heißen Alkohol extrahiert werden kann.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XIII, S. 365, und Bd. XV, S. 405.

<sup>2)</sup> Es ist zweckmäßig, diese ätherische Lösung vor dem Abdestillieren mit Hilfe von wasserfreiem Natriumsulfat zu entwässern.

Daß die nach diesem Verfahren aus den Samen gewonnenen Produkte Lecithin waren, haben wir hauptsächlich durch Untersuchung ihrer Spaltungsprodukte bewiesen; doch wurden auch in einigen Präparaten Phosphorbestimmungen gemacht. Da wir das Lecithin nicht zum Krystallisieren zu bringen vermochten, so suchten wir es zu reinigen, indem wir es in heißem Alkohol lösten und durch Abkühlung dieser Lösung partiell wieder zur Abscheidung brachten. Zwei in solcher Weise behandelte Präparate aus den Samen von *Vicia sativa* und *Lupinus luteus* gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.
P =	3,67 ‰	3,69 ‰.

Diese Zahlen liegen den für das Dioleyllecithin und das Distearyllecithin berechneten Werten (3,86 und 3,84 ‰ P) sehr nahe, während dem Dipalmityllecithin ein etwas höherer Phosphorgehalt (4,12 ‰) zukommt. Fast der gleiche Phosphorgehalt fand sich aber auch in den Rohprodukten, d. h. in den Verdampfungsrückständen der durch Schütteln mit Wasser gereinigten ätherischen Lecithinlösungen; drei solche Produkte enthielten nach den von E. Steiger und von A. Likiernik ausgeführten Bestimmungen 3,40, 3,70 und 3,81 ‰ P.

Einen weit niedrigeren Phosphorgehalt, nur ca. 2 ‰ P, besaßen die von S. Frankfurt und mir<sup>1)</sup> untersuchten Lecithinpräparate, die aus Cerealiensamen, nämlich aus Roggen- und Gerstenkörnern, dargestellt worden waren. In weiterer Verfolgung dieser Wahrnehmung entdeckten E. Winterstein und O. Hiestand<sup>2)</sup> in den aus Cerealiensamen dargestellten Lecithinpräparaten einen beträchtlichen Gehalt an Kohlenhydrat; letzteres wird in Form eines die Fehlingsche Lösung reduzierenden Zuckers abgespalten, wenn man jene Präparate einige Stunden lang mit 6 ‰iger Schwefelsäure kocht. Ein aus Weizen dargestelltes Präparat lieferte bei solcher Behandlung ca. 16 ‰ Zucker.

<sup>1)</sup> Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Bd. XLIII, S. 310.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLVII, S. 496; ausführlichere Angaben finden sich in der Inauguraldissertation O. Hiestands, Zürich 1906.

Ungefähr die gleiche Zuckermenge lieferte aber auch ein aus den Samen von *Lupinus albus* dargestelltes Präparat, in welchem 2,74% Phosphor gefunden wurden.<sup>1)</sup> Auch Lecithinpräparate, die aus dem Blütenstaub der Kiefer und der Erle, sowie aus dem Steinpilz (*Boletus edulis*) gewonnen wurden, gaben beim Kochen mit Schwefelsäure eine die Fehlingsche Lösung reduzierende Flüssigkeit, doch war die Quantität der reduzierenden Substanz beim Steinpilz nur gering.

Im Hinblick auf diese Befunde mußte sich die Frage aufdrängen, ob auch das Lecithin aus den Samen von *Vicia sativa* und *Lupinus luteus* Kohlenhydrat enthielt und ob nicht etwa die für den Phosphorgehalt der bezüglichen Präparate früher gefundenen Zahlen mit Fehlern behaftet waren. Wir haben daher aufs neue, nach dem oben beschriebenen Verfahren, aus den genannten Samen, außerdem auch noch aus den Samen der Arve (*Pinus Cembra*), Lecithin dargestellt und dasselbe auf seinen Phosphorgehalt sowie auf eine Beimengung von Kohlenhydrat untersucht. Das aus *Lupinus luteus* gewonnene Präparat lieferte in einem von E. Winterstein ausgeführten Versuche beim Kochen mit 6%iger Schwefelsäure nur 1,1% Zucker, wobei noch zu bemerken ist, daß die ätherische Lösung dieses Präparats nur einmal mit Wasser durchgeschüttelt worden war, (bei wiederholtem Durchschütteln mit Wasser würde vielleicht der Kohlenhydratgehalt des Präparats noch verringert worden sein). Etwas höher, nämlich = 3%, war die Zuckermenge, die von dem aus den Samen von *Vicia sativa* dargestellten Lecithin beim Erhitzen mit 6%iger Schwefelsäure geliefert wurde. Die ätherische Lösung dieses Präparats war wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt worden; es wurde dabei konstatiert, daß durch die öftere Wiederholung dieser Operation der Kohlenhydratgehalt des Präparats zwar verringert, aber doch nicht ganz beseitigt werden konnte. Ein aus den Samen von *Lupinus albus* in der gleichen Weise dargestelltes Präparat lieferte 4% Zucker, also viel weniger, als das aus einem anderen Muster der gleichen Samenart stammende Lecithin, welches früher in

<sup>1)</sup> Dieses Präparat war in einer Fabrik dargestellt und später verschiedenen Reinigungsoperationen unterworfen worden.

unserem Laboratorium untersucht wurde. Es ist nun darauf aufmerksam zu machen, daß durch einen Kohlenhydratgehalt von nur 1—4% der Phosphorgehalt der bezüglichen Lecithinpräparate nur wenig erniedrigt werden kann. Gesetzt z. B., daß man einem Lecithin, dessen Phosphorgehalt 3,86% beträgt, Kohlenhydrat im Betrage von 4% beimengt, so würde sein Phosphorgehalt sich dadurch nur auf 3,71% erniedrigen.

Als frei von Kohlenhydrat erwies sich das aus den Arvensamen dargestellte Lecithin; in einem von E. Winterstein ausgeführten Versuche lieferte dasselbe beim Erhitzen mit 6% iger Schwefelsäure keine die Fehlingsche Lösung reduzierende Flüssigkeit.

Daß das aus den Pflanzen dargestellte Lecithin nicht immer Kohlenhydrat einschließt, geht auch aus den Versuchen von E. Winterstein und O. Hiestand hervor; denn in den lecithinhaltigen Ätherextrakten, die von ihnen aus Samen oder anderen Pflanzenteilen dargestellt wurden, konnte nicht in allen Fällen das Vorhandensein von Kohlenhydrat nachgewiesen werden.<sup>1)</sup>

Ich gehe nun zur Mitteilung der Resultate über, die wir bei Bestimmung des Phosphorgehalts der aus den Samen von *Lupinus luteus*, *Vicia sativa* und *Pinus Cembra* dargestellten Lecithinpräparate erhielten.<sup>2)</sup> Bei Ausführung der Bestimmungen wurde das Lecithin in einer Platinschale unter Zusatz von Soda und Salpeter verbrannt; aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Rückstandes wurde sodann die Phosphorsäure in Form von Ammoniummagnesiumphosphat in bekannter Weise gefällt.

#### a) Lecithin aus den Samen von *Lupinus luteus*.

Das Rohprodukt, erhalten beim Abdestillieren der durch Schütteln mit Wasser gereinigten ätherischen Lecithinlösung, wurde mit Aceton übergossen und dann kräftig durchgerührt, um etwa vorhandenes Fett oder andere in Aceton lösliche Stoffe,

---

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen auch in dieser Zeitschrift bald zur Publikation gelangen.

<sup>2)</sup> In dem aus *Lupinus albus* dargestellten Lecithinpräparat haben wir eine Bestimmung nicht ausgeführt.

welche beigemischt waren, wenigstens teilweise zu entfernen. Die Lösung wurde abgegossen,<sup>1)</sup> der in Aceton unlösliche Teil des Präparats zuerst über Schwefelsäure, dann kurze Zeit im Luftbade bei 80° getrocknet, hierauf zur Phosphorbestimmung verwendet:

0,5851 g Substanz gaben 0,0728 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,46\%$  P.

Ein Teil des gleichen Präparates wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Aceton versetzt, das ausgefällte Lecithin mit Aceton gewaschen, dann zuerst über Schwefelsäure, hierauf kurze Zeit bei 100° getrocknet. Die Phosphorbestimmung in diesem Produkte gab folgendes Resultat:

1,092 g Substanz gaben 0,1394 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,55\%$  P.

Ein anderer Teil des gleichen Präparats wurde aus ätherischer Lösung mit Methylacetat gefällt (ein nach Versuchen von E. Winterstein und O. Hiestand zur Reinigung des Lecithins geeignetes Verfahren); dann wurde es getrocknet und zur Phosphorbestimmung verwendet:

0,8742 g Substanz gaben 0,1180 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,76\%$  P.

Die in den letzten beiden Bestimmungen erhaltenen Zahlen, deren Durchschnitt 3,66% ist, stimmen gut mit dem Resultat überein, das wir früher für das durch Auflösen in heißem Alkohol und Wiederabscheiden mittels Abkühlens gereinigte Lecithinpräparat gleicher Herkunft erhalten haben; die erste der im vorigen aufgeführten 3 Bestimmungen gab ein etwas niedrigeres Resultat; die Differenz ist aber nicht bedeutend und läßt sich aus der Darstellungsweise dieses Präparats erklären.

#### b) Lecithin aus den Samen von *Vicia sativa*.

Das beim Abdestillieren der durch Schütteln mit Wasser gereinigten ätherischen Lösung zurückgebliebene Lecithin wurde mit Aceton übergossen und sodann kräftig durchgerührt. Die Lösung wurde abgegossen, der ungelöst gebliebene Teil des Präparates zuerst über Schwefelsäure, dann kurze Zeit bei 80° getrocknet, hierauf zur Phosphorsäurebestimmung verwendet:

0,418 g Substanz gaben 0,0528 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,51\%$  P.

<sup>1)</sup> Diese Lösung gab beim Verdunsten nur einen der Quantität nach nicht bedeutenden Rückstand. Derselbe war phosphorhaltig; es war also durch das Aceton auch etwas Lecithin gelöst worden.

Der Rest des Präparates wurde in Äther gelöst, die Lösung mit Methylacetat versetzt, das dadurch gefällte Lecithin nach dem Abgießen der Lösung getrocknet und sodann zur Phosphorbestimmung verwendet:

0,3133 g Substanz (zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet)  
gaben 0,0403 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,62\%$  P.

c) Lecithin aus den Samen von *Pinus Cembra*.

Da dieses Produkt früher noch nicht untersucht worden ist, so prüften wir, ob es sich beim Erhitzen mit Barytwasser wie Lecithin verhalte. Dies war auch der Fall; wir erhielten als Produkte außer den Barytsalzen fetter Säuren Cholin (identifiziert durch Untersuchung seines Chlorids sowie des Chloraurats und des Chloroplatinats) und ein im Verhalten dem glycerinphosphorsauren Baryum gleichendes Baryumsalz.<sup>1)</sup>

Zur Vorbereitung für die Analyse wurde dieses Lecithin mit Aceton übergossen und dann kräftig durchgerührt; der in Aceton unlösliche Teil des Präparates wurde nach dem Abgießen der Lösung zuerst über Schwefelsäure, dann bei 80° getrocknet. Die Phosphorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,4702 g Substanz gaben 0,0608 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 3,60\%$  P.

Auch diese Zahl liegt den bei Untersuchung der Lecithinpräparate pflanzlicher Herkunft früher von uns erhaltenen Zahlen nahe.

---

Da wir von den in den pflanzlichen Lecithinen enthaltenen Fettsäuren bis jetzt nur unvollständige Kenntnis haben,<sup>2)</sup> so läßt sich nicht genau sagen, welchen Phosphorgehalt die aus Pflanzensamen dargestellten Lecithinpräparate, wenn sie frei von Kohlenhydraten und von Beimengungen anderer Art sind, besitzen

---

<sup>1)</sup> Ausführlichere Mitteilungen über diese Versuche sollen in einer Abhandlung «Über die Bestandteile der Samen von *Pinus Cembra*» an anderer Stelle gemacht werden.

<sup>2)</sup> Unter den Säuren, die bei der Spaltung des aus Leguminosensamen dargestellten Lecithins entstanden, konnten A. Likiernik und ich (loc. cit.) Ölsäure nachweisen; daneben erhielten wir aus diesem Lecithin ein Gemenge fester Fettsäuren, welches nach seinem Schmelzpunkte (56°) ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure sein konnte.

müssen; doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß in solchem Falle ihr Phosphorgehalt zwischen den für das Dioleyl-, Distearyl- und Dipalmityllecithin sich berechnenden Werten liegt und etwa gleich 3,9% ist (womit aber nicht gesagt sein soll, daß an der Konstitution der pflanzlichen Lecithine nur Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure sich beteiligen). Da nun in den pflanzlichen Lecithinen in der Regel ein hinter jenem Betrage und sogar hinter der für das Distearyllecithin berechneten Zahl zurückbleibender Phosphorgehalt gefunden wurde, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß die bezüglichen Präparate nicht aus ganz reinem Lecithin bestanden. Dieser Vermutung entspricht die Wahrnehmung, daß die Lecithinpräparate häufig Kohlenhydrate einschließen. Daß die Menge des Kohlenhydrats bald größer, bald geringer ist, erklärt sich, wenn man annimmt, daß in den bezüglichen Präparaten neben reinem Lecithin Verbindungen von Lecithin mit Kohlenhydratgruppen in wechselnder Menge sich vorfinden. Ist einem Präparat eine solche Verbindung nur in kleiner Quantität beigemischt, so wird dadurch selbstverständlich sein Phosphorgehalt nur wenig erniedrigt.

Der sehr niedrige Phosphorgehalt der aus Cerealiensamen dargestellten Lecithinpräparate läßt sich nach den Versuchen von E. Winterstein und O. Hiestand nicht lediglich aus dem Kohlenhydratgehalt dieser Präparate erklären.

Es sei hier noch die schon von A. Likiernik und mir gemachte Beobachtung erwähnt, daß bei Auflösung pflanzlicher Lecithinpräparate in heißem Alkohol nicht selten ein in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslicher Rückstand bleibt, dessen Quantität jedoch meistens nur gering ist. E. Winterstein und ich<sup>1)</sup> fanden in einem solchen Rückstande 3,64% P, in anderen Präparaten gleicher Art jedoch einen geringeren Phosphorgehalt. Obwohl diese Rückstände beim Erhitzen mit Barytwasser die Spaltungsprodukte des Lecithins gaben, so ist nach den von uns gemachten Beobachtungen doch nicht anzunehmen, daß sie reines Lecithin sind. Gibt also ein Lecithinpräparat beim Lösen in heißem Alkohol einen solchen Rück-

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XL, S. 112.

stand, so ist schon aus diesem Grunde anzunehmen, daß es kein ganz reines Produkt ist.

Es wird vielleicht gelingen, das pflanzliche Lecithin durch wiederholtes Fällen mittels Aceton oder Methylacetat aus ätherischer Lösung von Beimengungen ganz zu befreien. Doch ist zu erwarten, daß die in dieser Weise erhaltenen Präparate in der Regel Gemenge mehrerer, von verschiedenen Fettsäuren sich ableitender Lecithine sind.

Es wird sich empfehlen, einige in solcher Weise gereinigte Lecithinpräparate der vollständigen Elementaranalyse zu unterwerfen. Daß wir in den im Beginn unserer Untersuchungen über das pflanzliche Lecithin dargestellten Präparaten nur den Phosphorgehalt, nicht aber den Gehalt an den andern Elementen quantitativ bestimmt haben, hat seinen Grund darin, daß wir jene Präparate nicht für ganz rein und demgemäß auch den Wert einer vollständigen Elementaranalyse nur für gering halten mußten. Wie schon oben bemerkt worden ist, haben wir damals den Beweis dafür, daß die von uns gewonnenen Substanzen Lecithin waren, vorzugsweise durch Darstellung ihrer Spaltungsprodukte geführt.

Daß die Fällung durch Chlorcadmium und Wiederabscheidung aus der Cadmiumverbindung mittels Ammoncarbonat ein geeignetes Verfahren zur Reinigung des pflanzlichen Lecithins ist, kann nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen nicht für sicher erklärt werden.

Für die Ausführung der Phosphorbestimmungen, deren Ergebnisse in dieser Abhandlung mitgeteilt worden sind, bin ich Herrn Dr. W. Bissegger zu Dank verpflichtet.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Die zweite Phosphorbestimmung im Lecithinpräparat b wurde von Herrn Charles Godet ausgeführt.

---