

Zur Kenntnis der aus Weizenkeimen¹⁾ darstellbaren Phosphatide.

V. Mitteilung. Über Phosphatide.

Von

K. Smolenski, Dozent in St. Petersburg.

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

(Der Redaktion zugegangen am 11. Januar 1909.)

Aus Weizenkeimen dargestellte Phosphatidpräparate sind früher schon in unserem Laboratorium untersucht worden.²⁾ In einem dieser Präparate wurden 3,51% Phosphor gefunden, während der Kohlenhydratgehalt, berechnet aus der Quantität der Glukose, die man beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält und mit Hilfe von Fehlingscher Lösung untersucht, nur 2,3% betrug. Ein anderes,³⁾ aus gleichem Material dargestelltes Phosphatidpräparat enthielt noch etwas mehr Phosphor — 3,9%. Der Kohlenhydratgehalt betrug 2,1%.

Wie man sieht, erhält man also aus Weizenkeimen ein Phosphatidpräparat mit einem Phosphorgehalt, wie es dem eigentlichen Lecithin zukommt. Diese Präparate weichen also in ihrer Zusammensetzung wesentlich von den aus Weizenmehl darstellbaren Phosphatidpräparaten ab.

Die oben angeführten Zahlen beziehen sich nur auf Präparate, die man als Gemische verschiedener Phosphatide

¹⁾ Die sogenannten Weizenkeime sind ein Nebenprodukt des Müllereiprozesses; sie bestehen aus den Embryonen des Weizenkorns, denen noch zum Teil etwas von dem Endosperm anhaftet.

²⁾ Vollendet in dem technologischen Institut zu St. Petersburg.

³⁾ E. Schulze, Chemiker-Zeitung, 1908, Nr. 81, S. 4. Diese Zeitschrift, Bd. LV, S. 338. Mit diesen Untersuchungen hat sich Herr Dr. Novak aus Brünn beschäftigt. Es war ihm damals schon gelungen, ein kristallinisches Produkt in dem Gemisch nachzuweisen. Leider war es ihm nicht vergönnt, die Untersuchung fortzusetzen.

ansehen kann. Aus diesem Gemisch habe ich einen krystallinen Körper mit einem sehr hohen Gehalt an Phosphor dargestellt.

In der voraufgehenden Arbeit von E. Winterstein und K. Smolenski wurde eine krystallinische Substanz gefunden. Dieses, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und Äthylalkohol bei $81-82^{\circ}$ scharfschmelzende Produkt, wurde in folgender Weise dargestellt. (Siehe die Tabelle der vorstehenden Arbeit.) Das Rohprodukt wurde mit kochendem Äther extrahiert, die nach dem teilweisen Abdestillieren ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Lösung abgetrennt. Die ätherische Lösung wurde nun zur Trockene verdampft, der Verdampfungsrückstand mit Aceton ausgekocht. Nachdem das Lösungsmittel zum Teil abdestilliert worden war, schieden sich abermals Krystalle von Cholesterin aus, die davon getrennte Lösung gab nun beim langsamen Verdunsten eigentümliche kreuzförmig angeordnete Krystalle. Bei Untersuchung der Phosphatide der Weizenkeimlinge sind wir auf eine Substanz von ähnlicher Krystallstruktur gestoßen, welche ebenfalls bei $81-82^{\circ}$ schmolz. Ich möchte im folgenden die Trennung der aus Weizenkeimlingen darstellbaren Phosphatide und über dieses krystallinische Phosphatid im nachstehenden berichten.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

3100 g Weizenkeime, welche wir der Güte der hiesigen Stadtmühle der Herren Maggi & Co. verdanken, wurden zunächst mit Aceton in der Wärme durch langes Extrahieren möglichst vollständig entfettet. Aus der Acetonlösung wurde neben anderen Stoffen eine kleine Menge einer bei $60-62^{\circ}$ schmelzenden, krystallinischen Substanz erhalten, welche wegen Mangels an Material vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Der beim Behandeln mit Aceton nun verbliebene Rückstand wurde 2mal mit 95%igem Alkohol ausgekocht, wobei jeweilen 4 Stunden gekocht wurde. Die vereinigten alkoholischen Extrakte wurden der Destillation unterworfen, die konzentrierte alkoholische Lösung in viel verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das am Boden des Gefäßes ausgeschiedene Phosphatid wurde durch Dekantation von der Flüssigkeit befreit, sodann in viel

Äther gelöst, im Scheidetrichter mit viel Wasser durchgeschüttelt und behufs Trennung der Schichten Natriumsulfat zugefügt. Die ätherische Lösung wurde sodann mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abgedunstet. Der Verdampfungsrückstand repräsentiert eine braune butterartige angenehm riechende Masse. Die Ausbeute betrug $40\text{ g} = 1,3\%$ vom Ausgangsmaterial. Diese Masse wurde nun mit viel Aceton in der Kälte behandelt, wobei eine starke Trübung auftrat. Beim Stehen in der Kälte schied sich das acetonunlösliche Phosphatid aus. Die Ausscheidung wurde von der Lösung getrennt, mit Aceton gewaschen, sodann in Äther gelöst. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdestillieren eine feste Masse, welche im Exsikkator getrocknet wurde. Wir bezeichnen diese Substanz bis auf weiteres als das «feste Phosphatid» aus Weizenkeimen.

Die Acetonlösung gab nach dem Abdestillieren ein Produkt, welches als das «flüssige Phosphatid» bezeichnet werden möge.

Das «feste Phosphatid» verwandelte sich nach 2-monatelangem Aufbewahren zum Teil in eine krystallinische Masse, daneben befand sich eine flüssige ölartige Substanz.

Die Krystalle repräsentierten ein dichtes Gewirr von kreuzähnlich angeordneten Drusen. Unter dem Mikroskop konnte man deutliche Sphärite erkennen, welche zu rundlichen Massen vereinigt waren. Diese rundlichen Massen erinnern gewissermaßen an Stärkekörner. Die in der ölartigen Mutterlauge schwimmenden Krystalldrusen lösten sich bei starker Vergrößerung in einzelne deutlich ausgebildete Sphärite auf. Die Krystalle wurden so gut wie möglich von dem Öl getrennt und, um die anhaftenden Spuren desselben abzutrennen, der Reihe nach mit Aceton, absolutem Alkohol und Äther behandelt. Dabei verlor die krystallinische Masse ihre Struktur und gab eine wachsartige Substanz, welche wir als «Phosphatid Nr. 1» bezeichnen wollen. Aus dem Aceton, Alkohol und dem Äther schieden sich beim langsamen Verdunsten Krystalle aus, welche als deutlich sternförmig angeordnete Sphärite zu erkennen waren. Sie wurden auf einer Tonplatte vom anhaftenden Öl durch Waschen mit kaltem Aceton befreit. Aus dem flüssigen Phosphatid hatten

sich im Verlauf von zwei Monaten makroskopische Krystalle in Gestalt feiner Nadeln ausgeschieden, welche unter dem Mikroskop als wohlausgebildete Krystalle zu erkennen waren. Diese Krystalle wurden auf eine Tonplatte gestrichen, mit Aceton gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Wir bezeichnen sie als «Phosphatid Nr. 3». Die davon getrennte Mutterlauge repräsentiert das «Phosphatid Nr. 4».

Untersuchung der einzelnen Präparate.

Phosphatid Nr. 1 angewendet:

- I. 0,0936 g Trockensubstanz gaben 0,0234 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 6,90\%$ P.
- II. 0,2028 » » » 0,0500 » » = 6,87% »
- 0,4509 » verbrauchten 6,7 ccm $n_{10}\text{-HCl} = 2,09\%$ N.

0,4950 » Substanz wurden einige Stunden mit 150 ccm 6%iger Schwefelsäure in kochendem Wasser erwärmt. 50 ccm davon gaben 7,8 mg Kupfer. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 2,1% Zucker, berechnet als Dextrose.

Aus der verbliebenen Zersetzungsflüssigkeit konnten kleine Mengen eines krystallisierenden Platindoppelsalzes, welches dem Aussehen und Verhalten nach als Cholinplatinchlorid angesehen werden konnte. Dieses Platindoppelsalz wurde in folgender Weise gewonnen: die schwefelsaure Lösung wurde mit Hilfe von Baryumhydroxyd schwach alkalisch gemacht. In die vom Baryumsulfat getrennte Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, die vom Baryumcarbonat getrennte Lösung mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockene eingedunstet. Der Verdampfungsrückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung zur Trockene verdampft und nun abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die nun erhaltene vollständig barytfreie alkoholische Lösung wurde mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gefällt. Die krystallinischen Ausscheidungen wurden mit Alkohol ausgewaschen, in heißem Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

Das beschriebene Phosphatid gibt mit Wasser, wenn auch langsam, eine kolloidale Lösung; diese Lösung reagiert auf Lackmus stark sauer; dieses Phosphatid ist in absolutem Alkohol und Aceton wenig, in Äther hingegen leichter löslich.

Die geringen Mengen erlaubten vorläufig keine weitere Untersuchung.¹⁾

Phosphatid Nr. 2 scheint mit Nr. 1 identisch zu sein. Es erweicht bei 60—61° und schmilzt unscharf.

Phosphatid Nr. 3 repräsentiert eine einheitliche, deutliche, krystallinische Substanz. Dieses Phosphatid ist in Aceton und absolutem Alkohol schwer löslich. Es beginnt bei 63—64° zu erweichen und schmilzt scharf bei 82—83°. Es enthält 5,48% Phosphor. 0,0690 g Trockensubstanz gaben 0,0134 g $Mg_2P_2O_7$. Eine weitere Untersuchung konnte vorläufig noch nicht vorgenommen werden.

Präparat Nr. 4 ist allem Anschein nach ein Gemisch von Fetten, Fettsäuren und kleinen Mengen des Phosphatides Nr. 3, wie aus seinem geringen Stickstoff- und Phosphorgehalt hervorgeht.

Aus nachstehender Tabelle ist ersichtlich, in welcher Weise ich zu den beschriebenen Substanzen gelangt bin.

Weizenkeime mit Aceton entfettet.

| Rückstand zweimal mit Alkohol extrahiert, Alkohol abgedunstet gibt ölige Masse, diese mit Aceton behandelt. | | Acetonextrakt. | |
|---|--------------------|---|---------------------------|
| Acetonunlöslicher Anteil, gleich festes Phosphatid. | | Acetonlöslicher Anteil, gleich flüssiges Phosphatid | |
| Krystallinische Ausscheidung wird mit Aceton, Alkohol u. Äther behandelt. | Ölige Mutterlauge. | Krystalle Phosphatid Nr. 3. | Dickes Öl Präparat Nr. 4. |
| Rückstand = Phosphatid Nr. 1. | Lösung | Krystalle Phosphatid Nr. 2. | Ölige Mutterlauge. |

¹⁾ Der hohe Phosphorgehalt der untersuchten Präparate ist sehr auffallend und da die Menge der darstellbaren krystallinischen Produkte nur einen kleinen Teil der Gesamtmenge des Phosphatids ausmacht, bedarf diese Tatsache weiterer Forschung. Es wäre auch denkbar, daß das Präparat Nr. 1 ein Zersetzungsprodukt eines Phosphatides ist.