

# Über Hydrolyse und Konstitution des Lecithins.

Von

**F. Malengreau und G. Prigent.**

Aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium der Universität Löwen [Louvain].  
(Der Redaktion zugegangen am 22. Januar 1912.)

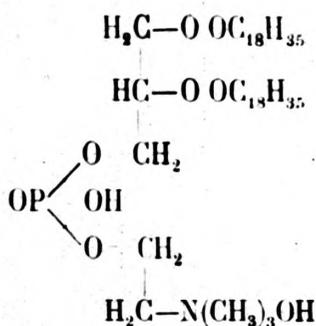
In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die Verseifungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure in wässriger Lösung bei 100° untersucht und im besondern den Einfluß der bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren entstehenden H-Ionen auf diese Verseifungsgeschwindigkeit. Wir haben konstatieren können, daß jenseits einer bestimmten, sehr niedrigen Konzentration die H-Ionen als negative Katalysatoren wirksam sind. Die Verseifungsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum bei den sauren Glycerinphosphaten und nimmt in dem Maße ab, als die Konzentration des wirksamen Katalysators zunimmt. Wir haben gezeigt, daß diese Wirkung einzig und allein den H-Ionen zuzuschreiben ist, das elektronegative Radikal der Säure schien gar keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu haben.

Diese frühere Arbeit hat es uns möglich gemacht, das Ziel, das wir uns gesetzt hatten, zu verfolgen, nämlich den Gang der fortschreitenden Verseifung der Lecithine unter dem Einfluß von verdünnten Säuren zu untersuchen. — Es lag uns daran, festzustellen, ob bei der Hydrolyse des Lecithins in wässriger Lösung bei 100° in Gegenwart von Säuren das im Molekül enthaltene glycerinphosphorsaure Radikal sich ebenso verhält wie die synthetische Glycerinphosphorsäure.

Wir haben nun gefunden, daß die Verseifung in beiden Fällen in gleicher Weise verläuft, ohne daß die Fette und das Cholin irgend einen Einfluß auf die Verseifung ausüben.

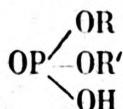
<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 73, S. 68 (1911).

Gemäß der für gewöhnlich angenommenen Konstitutionsformel des Lecithins



scheint die Abspaltung der verschiedenen Radikale im Molekül gleichzeitig beginnen, und das Auftreten der Phosphorsäure zugleich mit dem der Fettsäuren stattfinden zu können. Die Abspaltung dieser letzteren erfolgt gleichwohl sehr viel schneller, als die Verseifung des Glycerinphosphorsäureesters, und der Unterschied zwischen diesen beiden Geschwindigkeiten ist um so mehr ausgesprochen, als die Konzentration der Säure als Katalysator erhöht ist.

Interessanter im Hinblick auf die Konstitution des Lecithins ist die Frage nach der Geschwindigkeit der Abspaltung des Cholins. Zuzufolge der ersten Arbeiten über diese Frage (Diakonow,<sup>1)</sup> Strecker,<sup>2)</sup> Gilson,<sup>3)</sup> Hundeshagen),<sup>4)</sup> hatte man fast allgemein angenommen, daß die Verbindung des Cholins mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch die Alkoholgruppe  $\text{OH}$  bewirkt wird, wodurch dann ein Ester zustande kommt. Das Lecithin müßte demnach als gemischter Ester der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesehen werden, was aus ihrer Verbindung mit der Alkoholfunktion eines Trimethylderivates, sowie einer solchen eines Äthylenderivates hervorgeht. Es würde dann zum Typus der gemischten Ester von der allgemeinen Formel:



gehören. — Die Abspaltung des Cholins müßte bei der Hydrolyse der Lecithine analog erfolgen, wie bei anderen Estern der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wenn nicht das Radikal  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  einen ganz besonderen

<sup>1)</sup> Zentralblatt f. d. med. Wiss., S. 438 (1868).

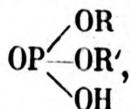
<sup>2)</sup> Annalen d. Chemie, Bd. 148, S. 77 (1868).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 12, S. 585 (1888).

<sup>4)</sup> J. f. prakt. Ch. (1883), S. 219.

Einfluß ausübt, was wir bis jetzt nicht bestätigen konnten, und was wenig wahrscheinlich war.

Wir haben insbesondere die Verseifung des Glycerinesters studiert. Vor uns hatte Cavalier<sup>1)</sup> die Verseifungsgeschwindigkeit der Mono-, Di- und Triesterverbindungen mit Methyl-, Äthyl- und Allylalkohol untersucht. Die Verseifung aller dieser Ester verläuft gleichartig: sie schreitet langsam fort. In den Diesterverbindungen vor allem, vom Typus



ist die Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Alkoholgruppen deutlich dieselbe. Es scheint eine allgemeine Regel für die Verseifung zu existieren, welche wir bei der Abspaltung des Cholins wiederfinden müßten.

Es schien uns darum interessant, bei der Hydrolyse der Lecithine die Geschwindigkeiten zu vergleichen, mit denen die beiden Gruppen, die man gewöhnlich als Estergruppen der Phosphorsäure betrachtet, verseift werden.

Bis jetzt scheinen alle Autoren, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, nur die Abspaltung der N-haltigen Gruppe verfolgt zu haben, und die Angaben, die über das Schicksal der P-haltigen Gruppe gemacht sind, sind wenig zahlreich.

Aus unseren Untersuchungen geht klar hervor, daß das Cholin sich nicht nach Art eines Phosphorsäureesters verhält. Seine Abspaltung erfolgt schnell und hält gleichen Schritt mit derjenigen der Fettsäuren. Gilson, der im Jahre 1888 eine zur unserigen bis zu einem gewissen Grade analoge Arbeit unternommen hatte, zieht ganz andere Schlüsse aus ihr.

Dieses ist durch drei Gründe bestimmt:

1. durch seine qualitativen experimentellen Resultate,
2. durch die Konzentration der Säuren, die er angewandt hat (10, 20, 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), die für Untersuchungen dieser Art zu hoch ist,
3. endlich dadurch, daß Gilson glaubte, entgegengesetzt dem in der Folge gemachten Befunde, daß das Radikal OH der

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie et de Physique (7), t. 18, p. 449 (1899).

Phosphorsäure, welches sich zuerst verbindet, um einen Ester zu geben, das OH einer starken Säure sei, während man jetzt weiß, daß es das OH einer sehr schwachen Säure ist.

Ohne daß wir die Absicht haben, die von Strecker in Vorschlag gebrachte und von Gilson verteidigte Konstitutionsformel des Lecithins zu verwerfen, glauben wir indessen im Recht zu sein, wenn wir sie ernstlich in Zweifel ziehen. Es ist uns schwer, wenn nicht unmöglich, eine esterartige Bindung zwischen dem Cholin und der Phosphorsäure gelten zu lassen. Die wahre Natur dieser Verbindung entzieht sich noch unserer Kenntnis. Man wird sie erst aufklären können, glauben wir, durch eine systematische Untersuchung der dem Lecithin analog konstituierten synthetischen Phosphorsäureester. Unsere Versuche sind in diesem Sinne angestellt.

#### Experimenteller Teil.

Alle unsere Untersuchungen haben sich auf ein Lecithincadmiumchlorid bezogen, das durch Fällung eines Lecithins aus Eidotter (Kahlbaum) mittels  $\text{CdCl}_2$  aus alkoholischer Lösung erhalten war. Dieses Lecithin wurde hierauf bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet. Wir haben darauf verzichtet, das Lecithin als solches zu verwenden, weil es fast immer Verunreinigungen enthält, wie das alle Analysen des Cholins in den letzten Jahren erwiesen haben.

Das Verhältnis von P zu N geht aus folgenden Analysen hervor:

#### Phosphor:

|                   |       |  |   |       |
|-------------------|-------|--|---|-------|
| 0,9769 g Substanz | gaben | 0,1104 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | = | 3,14% |
| 1,0568 »          | »     | 0,1185 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | = | 3,12% |
|                   |       | Mittel                                   |   | 3,13% |

#### Stickstoff:

|                   |           |          |                                |   |        |
|-------------------|-----------|----------|--------------------------------|---|--------|
| 0,5267 g Substanz | brauchten | 5,22 ccm | 0,1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ | = | 1,387% |
| 0,3020 »          | »         | 2,96 »   | 0,1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ | = | 1,375% |
| 0,3945 »          | »         | 3,97 »   | 0,1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ | = | 1,40%  |
|                   |           | Mittel   |                                |   | 1,385% |

$$\text{N} : \text{P} = 1 : 1,01.$$

Wir haben für jeden Versuch 2—4 g Lecithin, sowie die 50fache Gewichtsmenge einer Säurelösung von bekanntem Gehalt in einen Glaskolben hineingebracht. Die Mischung wurde hierauf am Rückflußkühler während einer bestimmten Zeit im Sieden erhalten und der Kolben unmittelbar hierauf wieder abgekühlt. Die fest gewordene Masse der Fettsäuren kann von der vollkommen klaren Flüssigkeit des Kolbeninhaltes durch Filtrieren getrennt werden. Mit Rücksicht darauf, daß die Fettsäuren leicht die Flüssigkeit zurückhalten, wurden sie 7- oder 8mal mit kochendem Wasser ausgewaschen und nach dem Wiedererkalten und Festwerden der unlösliche Rückstand abfiltriert.

Die Filtrate wurden vereinigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Oft scheidet sich hierbei eine geringe Quantität unlöslicher Fettsäuren aus, die man durch erneute Filtration entfernt. Die Niederschläge wurden jedesmal auf die Anwesenheit von Stickstoff und Phosphor geprüft. Fast immer ergab die Analyse ein negatives Resultat. Bisweilen wurden minimale, nicht wägbare Spuren von Stickstoff und Phosphor gefunden, die durch das Auswaschen unvollständig entfernt waren, wie das die Analysen im löslichen Teile dartun. Endlich wurde dieser lösliche Teil durch Eindampfen auf ein bestimmtes Volumen, gewöhnlich 125 ccm, gebracht und hiervon die verschiedenen für die Analysen erforderlichen Mengen entnommen.

#### Verseifung der Glycerinphosphorsäure.

Es existieren nur sehr wenig Angaben über die Verseifung der in dem Molekül des Lecithins enthaltenen Glycerinphosphorsäure in saurem Medium. Gilson<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, daß Phosphorsäure auftritt, wenn man eine ätherische Lösung von Lecithin mit einer wässrigen Schwefelsäurelösung von 10, 20 und 50% in der Kälte schüttelt. Seine Arbeit entbehrt gleichwohl völlig quantitativer Angaben. Moruzzi<sup>2)</sup> behauptet,

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. 55, S. 352 (1908).

Es ist nicht zweifelhaft, daß bei dieser Analyse, welcher Moruzzi nur einen untergeordneten Wert beimißt, der größte Teil der Glycerinphosphorsäure durch den reichlichen Niederschlag von BaSO<sub>4</sub> zurückgehalten worden ist, was die Annahme ihrer Zersetzung hat aufkommen lassen.

ohne daß wir seine Resultate gelten lassen konnten, daß er nach einer durch 10% ige Schwefelsäure bewirkten Hydrolyse, die vier Stunden gedauert hatte, nur 15% der ursprünglichen Glycerinphosphorsäure wieder gefunden habe.

Im allgemeinen hat man sich mit dieser Frage wenig beschäftigt und seine Aufmerksamkeit mehr auf die stickstoffhaltige Gruppe gerichtet.

Wir haben oft bemerkt, daß bei der Hydrolyse der Lecithine durch genügend konzentrierte Säurelösungen nach der Neutralisation ein sehr reichlicher Rückstand von Glycerinphosphaten zurückbleibt. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit den Resultaten unserer vorhergehenden Arbeit über die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure. Wir wollten einen genaueren Ausdruck hierfür finden, indem wir die Verseifungsgeschwindigkeit der in dem Lecithin enthaltenen Glycerinphosphorsäure bei Gegenwart einer verdünnten Säure annähernd zu bestimmen suchten.

Wir haben uns einer 0,1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bedient. Die Untersuchungen mittels dieser Lösung haben uns zu Resultaten geführt, die wir durch einige andere Hydrolyseversuche stützten, bei denen wir die Konzentration oder die Art der Säure variierten. —

Die Phosphorsäure wurde wie in unserer ersten Arbeit als Magnesiumpyrphosphat bestimmt. Diese Bestimmung gibt uns Aufschluß über die Freisetzung des Glycerins und erlaubt uns also, den Weg der Verseifung des Glycerinphosphorsäureesters zu verfolgen.

Wir haben mit Gesamtphosphor die Gesamtheit des durch die Hydrolyse in Lösung gegangenen Phosphors bezeichnet. Dieser Phosphor kann theoretisch sich in vier verschiedenen Verbindungen vorfinden: als Phosphorsäure, Glycerinphosphorsäure, Phosphorsäureester des Cholins und zweifacher Ester der Phosphorsäure. Tatsächlich kommen die zwei ersten allein vor: wie unsere Resultate zeigen, tritt keine Phosphorverbindung des Cholins im Filtrat auf.

Der Gesamtphosphor wurde nach der gleichen Methode wie die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bestimmt, nachdem die organische Substanz

durch eine Mischung von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure verascht worden war. Unsere Resultate der Phosphor-, Stickstoff- und Cholinbestimmung sind bezogen auf den theoretischen Prozentgehalt des von uns angewandten Lecithins an diesen Bestandteilen.

Fast alle unsere quantitativen Phosphorbestimmungen wurden wiederholt und zwar mit vollkommener Übereinstimmung der Resultate.

### Quantitative Bestimmung des Cholins.

Seit langer Zeit hat man versucht, das im Lecithin enthaltene Cholin quantitativ zu bestimmen. Die Ergebnisse, die hierüber in den letzten Jahren von Erlandsen,<sup>1)</sup> Heffter,<sup>2)</sup> Moruzzi,<sup>3)</sup> Mac Lean<sup>4)</sup> veröffentlicht worden sind, weisen große Unterschiede auf, je nach der Herkunft und der Art der Hydrolyse des Lecithins.

Bei der Hydrolyse der Cadmiumverbindung des Lecithins durch 10%ige Schwefelsäure im Verlaufe von vier Stunden hat Moruzzi nur 77% des Stickstoffs in Form von Cholin erhalten.

Mit einer wässrigen Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hat Mac Lean<sup>5)</sup> 75% des Cholins gefunden.

Unsere Ausbeute war immer sehr groß. Die quantitative Bestimmung des Cholins ist sehr schwierig auszuführen und erfordert viel Sorgfalt. Die für seine Fällung empfohlenen Reagenzien sind sehr zahlreich. In einer kürzlich erschienenen, sehr zuverlässigen Arbeit hat Tosaku Kinoshita<sup>6)</sup> alle diese Methoden einer Kritik unterworfen und gefunden, daß die besten Bestimmungen sich mit  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{HgCl}_2$  ausführen lassen.

Wir haben das Cholin aus alkoholischer Lösung mit Platinchlorid gefällt und zwar so, daß wir zunächst in einer bestimmten Menge des Hydrolysefiltrates die Schwefelsäure mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 51, S. 71 (1907).

<sup>2)</sup> Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 28, S. 97.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 55, S. 352 (1908).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 55, S. 360 (1908).

<sup>5)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 59, S. 223 (1909).

<sup>6)</sup> Archiv f. Physiologie, Bd. 132, S. 607.

quantitativ herausschafften. Der Niederschlag muß sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen werden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals in der Kälte mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abfiltrieren wurde Platinchlorid zum Filtrat gefügt und die Mischung 24 Stunden im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  sich selbst überlassen.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Niederschlag auf einem Asbestfilter gesammelt, sorgfältig mit absolutem Alkohol gewaschen und in einem Luftstrome bei  $55^\circ$  getrocknet.

Das Chloroplatinat des Cholins wurde jedesmal durch Platinbestimmungen identifiziert. Der Gesamtstickstoff wurde nach Kjeldahl ermittelt.

#### Versuch mit 0,1-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

##### I. Dauer der Hydrolyse: 2 Stunden.

3,210 g Lecithincadmiumchlorid wurden mit 150 ccm 0,1-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und durch Eindampfen auf 125 ccm gebracht.

##### Analysen des Filtrates.

Gesamtphosphor: 5 ccm gaben 0,0096 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
d. i. 70% P.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ : 10 ccm gaben 0,0011 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  } d. i. 3,91% P.  
0,0012 »  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  }

##### Gesamtstickstoff:

25 ccm neutralisierten 4,50 ccm 0,1 n-NaOH } d. i. 72,2% N.  
4,55 » 0,1 n-NaOH }

Cholin: 38 ccm gaben 0,2063 g Chloroplatinat, d. i. 71,1% N.

Platin: diese 0,2063 g Chloroplatinat gaben 0,0655 g Pt.

Berechnet: 31,55%, Gefunden: 31,75%.

Dieser Versuch zeigt zunächst, daß die Hydrolyse am Ende der zwei Stunden unvollständig ist. Er zeigt uns ferner, daß die Quantität Cholin, das als solches im Filtrat zugegen ist, dem Gesamtstickstoff entspricht und mit dem Gesamtphosphor sich auf gleicher Höhe hält, sie weicht aber vollständig ab von

der Quantität des in Freiheit gesetzten Glycerins, das nicht mehr als 3,9% erreicht.

## II. Dauer der Hydrolyse 13<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden.

2,8318 g wurden hydrolysiert und auf 125 ccm gebracht.

### Analysen des Filtrates.

Gesamtphosphor: 5 ccm gaben 0,0127 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  
d. i. 99,4% P.

$H_3PO_4$ : 10 ccm gaben 0,0053 g  $Mg_2P_2O_7$  }  
0,0053 »  $Mg_2P_2O_7$  } d. i. 20,4% P.

Gesamtstickstoff: 35 ccm entsprachen 14,44 ccm 0,1 n-NaOH, d. i. 97,5% N.

Cholin: 35 ccm gaben 0,2484 g Chloroplatinat, d. i. 96,4% N.

Platin: diese 0,2484 g gaben 0,0802 g Pt.

Berechnet: 31,55%, Gefunden: 32,2%.

## III. Dauer der Hydrolyse 39 Stunden.

3,4427 g wurden hydrolysiert und auf 125 ccm eingedampft.

### Analysen des Filtrates.

Gesamtphosphor: 5 ccm gaben 0,0154 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  
d. i. 99,3% P.

$H_3PO_4$ : 10 ccm gaben 0,0168 g  $Mg_2P_2O_7$  }  
10 » » 0,0170 »  $Mg_2P_2O_7$  } d. i. 54,53% P.

Gesamtstickstoff:

25 ccm erforderten 6,44 ccm 0,1-n-NaOH }  
25 » » 6,43 » 0,1-n-NaOH } d. i. 95% N.

Cholin: 35 ccm gaben 0,2794 g Chloroplatinat, d. i. 94,8% N.

Platin: diese 0,2794 g gaben 0,0883 g Pt.

Berechnet: 31,55%, Gefunden: 31,6%.

## IV. Dauer der Hydrolyse 72 Stunden.

4,9383 g wurden hydrolysiert und auf 150 ccm gebracht.

## Analysen des Filtrates.

Gesamtphosphor: 5,1 ccm gaben 0,0188 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  
d. i. 99,6% P.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ : 10 ccm gaben 0,0167 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  }  
10 » » 0,0169 »  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  } d. i. 72,7% P.

Gesamtstickstoff: 30 ccm erforderten 9,49 ccm 0,1-n-NaOH, d. i. 96,4% N.

Cholin: 25 ccm gaben 0,2056 g Chloroplatinat, d. i. 95,9% N.

Platin: diese 0,2056 g gaben 0,0672 g Pt.

Berechnet: 31,55%, Gefunden: 32,6%.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung unserer Resultate:

Tabelle I.

| Dauer der Hydrolyse<br>in Stunden | Phosphor |                             | Stickstoff |            | Pt <sup>o</sup> / <sub>10</sub><br>Berechnet<br>31,55 |
|-----------------------------------|----------|-----------------------------|------------|------------|---|
|                                   | Gesamt-  | als $\text{H}_3\text{PO}_4$ | Gesamt-    | als Cholin |   |
| 2                                 | 70       | 3,9                         | 72,2       | 71,1       | 31,75   |
| 13 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>    | 99,4     | 20,4                        | 97,5       | 96,4       | 32,2  |
| 39                                | 99,3     | 54,53                       | 95,0       | 94,8       | 31,6  |
| 72                                | 99,6     | 72,7                        | 97,4       | 95,9       | 32,6  |

Ein Vergleich der Analysen des Gesamtphosphors mit denjenigen der Phosphorsäure zeigt uns, daß die Verseifung der Glycerinphosphorsäure eine fortschreitende ist und in gesetzmäßiger Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens steht.

Die erhaltenen Resultate stimmen vollkommen überein mit den Ergebnissen unserer früheren Arbeit. Ziehen wir die früher gefundenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante K in Erwägung, so sehen wir, daß die erhaltenen Ziffern sich merklich denjenigen nähern, die man für die Verseifung der Glycerinphosphorsäure allein, oder bei Gegenwart von 0,1-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält, wie das aus Tabelle II zu ersehen ist.

Tabelle II.

Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit in Prozenten der

| Dauer<br>in Stunden            | Glycerinphosphorsäure<br>des Lecithins | Glycerinphosphorsäure<br>synthetisch |  |
|--------------------------------|--|--------------------------------------|--|
|                                |  | allein                               | mit 0,1-n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 2                              | 3,9                                    | 4,6                                  | 2,8                                      |
| 13 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 20,4                                   | 27,6                                 | 14,0                                     |
| 39                             | 54,5                                   | 60,1                                 | 43,0                                     |
| 72                             | 72,7                                   | 81,7                                 | 64,4                                     |

Es ist selbstverständlich, daß wir diesem Vergleich nur einen approximativen Wert beimessen können. Es ist unmöglich, anzugeben, welcher H-Ionenkonzentration eine Lösung des Lecithincadmiumchlorids in 0,1-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspricht. Ferner gestatten uns die Bedingungen, unter denen die Verseifung vor sich geht, nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit genau zu bestimmen, sondern nur uns eine Vorstellung davon zu machen.

Ganz anders als die vorhergehenden waren die Resultate der mit der stickstoffhaltigen Gruppe angestellten Versuche. Die quantitative Bestimmung des Gesamtstickstoffs ergab immer etwas niedrigere Werte im Vergleich zur Gesamtphosphorbestimmung. Dieser geringe Verlust ist zum Teil durch die Schwierigkeit des Auswaschens der Hydrolyserückstände bedingt und sehr wahrscheinlich auch durch die Mängel der Methode (Kjeldahl), die weniger vollkommen als die gravimetrischen Methoden ist. Das wichtigste Resultat, das aus unseren Versuchen klar hervorgeht, ist, daß der ganze lösliche Stickstoff sich immer in Form von Cholin vorfindet. Während der Phosphor aus dem Lecithinmolekül in Form von Glycerinphosphorsäure, die allmählich dissoziiert, abgespalten wird, löst sich der Stickstoff sofort in Form von Cholin los, ohne das es möglich wäre, die geringste Spur eines Pphosphorsäureesters des Cholins zu entdecken. Der erste Versuch, bei dem die Hydrolyse des Lecithins nur 70% erreicht, ist in dieser Beziehung besonders interessant. Es ist also im Verhalten des Glycerins und des Cholins ein so entschiedener Unterschied zu konstatieren, daß

es uns undenkbar erscheint, ihre Verbindung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als gleichartige anzusehen.

Die bei der Hydrolyse des Lecithincadmiumchlorids mit anderen Säuren erhaltenen Resultate haben uns zu keinerlei neuen Tatsachen geführt. Sie bestätigen lediglich die Schlüsse, die wir aus der Beobachtung der fortschreitenden Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure gezogen haben.

### 1. Hydrolyse mit 0,1-n-HCl.

0,1-n-HCl mit 2,100 g Lecithincadmiumchlorid wurde 8 Stunden gekocht. Das Filtrat wurde auf 125 ccm eingengt.

Phosphor in Form von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

|              |          |                                     |                         |
|--------------|----------|-------------------------------------|-------------------------|
| 20 ccm gaben | 0,0048 g | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , | } d. i. 12,8% Gesamt-P. |
| 20 » »       | 0,0047 » | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , |                         |

Gesamtstickstoff: 20 ccm erforderten

3,25 ccm 0,1-n-NaOH, d. i. 97,5% Gesamtstickstoff,

3,23 » 0,1-n-NaOH, » » 95,3 » »

Bereits nach 8 Stunden ist die Abspaltung des Fettkernes des Lecithins vollständig. Die Mehrzahl der Forscher ist gewöhnlich der Meinung, daß in dem Falle die Hydrolyse beendet ist. Sie ist dann aber hinsichtlich der Fettsäuren und stickstoffhaltigen Gruppe noch nicht vollständig. Die Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure ist dann erst in ihrem Anfangsstadium begriffen und erreicht nur 12,8% der Gesamtmenge.

### 2. Hydrolyse mit 0,1-n-Essigsäure.

Da die Verseifungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure bei Gegenwart einer Säure in demselben Maße bedeutender ist, als die elektrolytische Dissoziation dieser Säure geringer ist, hofften wir, eine vollständigere Hydrolyse beobachten zu können, indem wir die 0,1-n-Schwefelsäure durch 0,1-n-Essigsäure ersetzen. Diese erhitzen wir mit 3,3444 g Lecithincadmiumchlorid 72 Stunden lang zum Sieden und dampften die Flüssigkeit auf 125 ccm ein.

Gesamtphosphor: 5 ccm gaben 0,0150 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d. i. 99,6% P.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ : 10 ccm gaben 0,0072 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d. i. 23,1% P.

10 » » 0,0073 »  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , » » 23,1% P.

## Gesamtstickstoff:

25 ccm erforderten 6,36 ccm 0,1-n-NaOH, d. i. 96,03% N,  
 25 „ „ „ 6,25 „ 0,1-n-NaOH, „ „ 96,03% N.

Die Hydrolyse der Fettsäuren und des Cholins ist vollständig; dagegen beträgt die Hydrolyse des Glycerinphosphorsäureesters nur 23,9% der Gesamtmenge, anstatt der 72,7%, die durch 0,1-n-Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen erreicht wurden. Wir haben in unserer früheren Arbeit gesehen, daß die Verseifung dieses Esters ein Minimum von H-Ionen verlangt, das zugleich ein Optimum ist und sich in den sauren Glycerinphosphaten realisiert findet. Es ist demnach wahrscheinlich, daß dieses Minimum der H-Ionen nicht verwirklicht wird durch die Hinzufügung von 0,1-n-Essigsäure zum Lecithincadmiumchlorid.

### 3. Hydrolyse mit 0,5-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und <sup>1</sup>/<sub>1</sub>-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während 13<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden.

Durch diese zwei Hydrolyseversuche wollten wir den Einfluß der Säurekonzentration auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure in Erfahrung bringen. Die Resultate haben uns bewiesen, daß dieser Einfluß nicht sehr ausgesprochen ist; die Geschwindigkeit verringert sich in dem Maße, als die Säurekonzentration ansteigt, aber diese Differenz ist weniger scharf ausgeprägt, als wenn man den Versuch mit der Glycerinphosphorsäure allein anstellt. Die Unmöglichkeit, exakte Messungen vorzunehmen, namentlich was die tatsächliche Acidität anbelangt, hat uns bestimmt, diese Untersuchungen nicht weiter zu verfolgen.

#### 0,5-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

1,5431 g. Die Flüssigkeit wurde nach der Hydrolyse auf 250 ccm gebracht.

## Gesamtphosphor:

25 ccm gaben 0,0173 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, d. i. 99,6% P.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 50 ccm gaben 0,0067 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, d. i. 19,3% P.

#### <sup>1</sup>/<sub>1</sub>-n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

1,3644 g. Die Flüssigkeit wurde nach der Hydrolyse auf 150 ccm gebracht.

## Gesamtposphor:

25 ccm gaben 0,0255 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d. i. 99,5% P.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ : 35 ccm gaben 0,0070 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , d. i. 16,3% P.

Die Menge der Glycerinphosphorsäure, die nach  $13\frac{3}{4}$  stündigem Kochen verseift war, beträgt demnach:

mit 0,1-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 20,4 %.

» 0,5-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 19,3 %,

»  $\frac{1}{1}$ -n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 16,3 %.

Den Schlußfolgerungen, die schon am Anfang dieser Arbeit, deren Thema die Konstitution des Lecithins bildet, berührt waren, können wir noch folgendes hinzufügen:

Die Hydrolyse des Lecithins ist in der Wärme ausführbar selbst mit sehr verdünnten Lösungen von 0,1-n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1-n-HCl. Wenn sie eine etwas längere Dauer, 5—6 Stunden, verlangt, um den fetthaltigen Teil vollständig abzutrennen, so hat sie den großen Vorteil, daß sie eine Überschreitung der für die späteren Operationen zulässigen Säurekonzentration vermeidet. Diese sehr schwache Konzentration erlaubt es, bei Fortsetzung der Hydrolyse, bis zu drei oder vier Tagen, die Verseifung der Glycerinphosphorsäure, die einer kürzeren Behandlung bei Siedehitze oder bei höherer Säurekonzentration widersteht, durchzuführen.

---