

Über die nach den Methoden der Lecithindarstellung aus Pflanzensamen erhältlichen Verbindungen.

I. Mitteilung.

Einleitung — Bohnensamen.

Von

Georg Trier.

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 23. Mai 1913.)

Im Jahre 1903 nahm E. Schulze gemeinsam mit E. Winterstein seine Untersuchungen über die aus Pflanzen darstellbaren Lecithine wieder auf. Die genannten Autoren äußerten sich über den damaligen Stand der Forschung in folgender Weise:¹⁾

«Die schon vor mehreren Jahrzehnten ausgesprochene, damals aber noch nicht sicher bewiesene Annahme, daß zu den in den Pflanzen verbreiteten Stoffen auch die Lecithine gehören, hat durch die von E. Schulze in Verbindung mit E. Steiger, A. Likiernik und S. Frankfurt ausgeführten Untersuchungen,²⁾ denen die Arbeiten einiger anderer Autoren

¹⁾ E. Schulze und E. Winterstein, Beiträge zur Kenntnis der aus Pflanzen darstellbaren Lecithine. (Erste Mitteilung.) Diese Zeitschrift, Bd. 40, S. 101 (1903).

²⁾ Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in folgenden Abhandlungen mitgeteilt worden: Über den Lecithingehalt der Pflanzensamen, von E. Schulze und E. Steiger, Diese Zeitschr., Bd. 13, S. 365—384 (1889).

Über das Lecithin der Pflanzensamen, von E. Schulze und A. Likiernik, Diese Zeitschrift, Bd. 15, S. 405—414 (1891).

Über die Bestimmungen des Lecithingehaltes der Pflanzensamen, von E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. 20, S. 225—232 (1894):

Über den Lecithingehalt einiger vegetabilischer Substanzen, von E. Schulze und S. Frankfurt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Bd. 43, S. 307—318.

sich anschlossen, eine Begründung erhalten. E. Schulze und A. Likiernik stellten eine in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten mit Lecithin übereinstimmende Substanz aus fein zerriebenen Lupinen- und Wickensamen in folgender Weise dar: Das mittels Äther so vollständig wie möglich vom Fett befreite Samenpulver wurde bei 50° C. mit absolutem Alkohol extrahiert, der filtrierte Auszug bei der gleichen Temperatur eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Äther behandelt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalz gereinigt und sodann eingedunstet. Dabei verblieb eine bräunlichgelb gefärbte Masse, welche 3,7—3,8% Phosphor enthielt und allem Anschein nach hauptsächlich aus Lecithin bestand; bei der Zersetzung durch siedendes Barytwasser lieferte sie die Spaltungsprodukte des Lecithins, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren. Aus der Auflösung dieses als «Rohlecithin» zu bezeichnenden Produktes in heißem Weingeist schied sich bei starker Abkühlung eine amorphe Substanz aus, welche die Eigenschaften des Lecithins besaß und 3,68% Phosphor enthielt.

Nach dem gleichen Verfahren hat später J. Stoklasa¹⁾ aus Haferkeimlingen Lecithin dargestellt. Das von ihm erhaltene Präparat, welches ebenfalls durch Abscheidung aus der stark abgekühlten weingeistigen Lösung gereinigt worden war, enthielt 4,23% Phosphor und lieferte bei der Spaltung durch Barytwasser neben Fettsäuren usw. Cholin. Aus dem Steinpilz (*Boletus edulis*) erhielten E. Schulze und S. Frankfurt (l. c.) in der gleichen Weise ein Rohlecithin, welches 3,41% Phosphor enthielt und bei der Spaltung durch Barytwasser die oben genannten Zersetzungsprodukte des Lecithins lieferte. Zu einem übereinstimmenden Resultate kamen E. Winterstein und J. Hofmann²⁾ bei der Untersuchung von *Agaricus campestris*. Aus Roggen- und Gerstensamen erhielten E. Schulze und S. Frankfurt ein Rohlecithin, in welchem nur etwas mehr

¹⁾ Sitzungsberichte der k. k. österr. Akad. d. Wissensch. in Wien, mathematisch-naturwissensch. Klasse, Bd. 104, Abt. I, Juli 1895.

²⁾ Mitgeteilt in der Inauguraldissertation J. Hofmanns «Über die chemischen Bestandteile einiger Pilze», Zürich 1902.

als 2% Phosphor gefunden wurde; vielleicht schloß dieses Produkt neben Lecithin noch eine andere Substanz in beträchtlicher Menge ein.»

Ferner: «Dieses, in Übereinstimmung mit einer vor kurzem von W. Koch¹⁾ gemachten Angabe stehende Resultat würde sich allerdings durch die Annahme erklären lassen, daß in den bezüglichen Präparaten neben Lecithin eine phosphorfremde oder an phosphorarme Substanz in beträchtlicher Quantität sich vorfand; doch kann es auch als möglich bezeichnet werden, daß die genannten Samen ein «Lecithan» von eigentümlicher Beschaffenheit enthielten: Es schien daher angezeigt, auch diese Beobachtung weiter zu verfolgen.»

In der nun folgenden Arbeit wurden Präparate aus Wicken- und Lupinensamen beschrieben, von denen eine Fraktion, nämlich der in Alkohol sehr schwer lösliche Teil, näher untersucht wurde.

Präparate aus *Lupinus luteus* gaben 3,25% P und 3,7% N. Die anderen Präparate gaben dagegen Stickstoffwerte, die unter den für das ideale Lecithin berechneten lagen. Ein Präparat aus *Vicia sativa* gab 3,1% P und 1,05% N. Ein Präparat aus *Lupinus albus* gab bei der Spaltung mit Barytwasser nur etwa 1% Cholin statt der für Lecithin berechneten 15,5% und nur 46% Fettsäuren statt der berechneten 69%. Auch einige andere Angaben wiesen darauf hin, daß die untersuchten Präparate sich wesentlich vom «eigentlichen» Lecithin unterscheiden.

Auf diese Arbeit folgt eine vorläufige Mitteilung von E. Winterstein und O. Hiestand.²⁾ Wir erfahren, daß die Autoren in Präparaten aus Cerealiensamen beträchtliche Mengen Zucker (16%) und zwar Hexosen (Glukose, Galaktose), ferner Pentosen und Methylpentosen nachgewiesen haben. Auch ein Präparat aus *Lupinus albus*, also einer Leguminose, enthielt etwa gleichviel Zucker. Ferner wurden Galaktose und Glukose

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 37, S. 181. — Koch fand in einem Lecithan aus Gerste 2,4%, in einem Lecithan aus Malz 2,3% Phosphor.

²⁾ E. Winterstein und O. Hiestand, «Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine», Diese Zeitschrift, Bd. 47, S. 496 (1906).

enthaltende Präparate aus Kastanienblättern und Gräsern gewonnen. Es wird dann darauf hingewiesen, daß dieser Befund besonderes Interesse hat, da von Hoppe-Seyler die Ansicht ausgesprochen wurde, daß das Chlorophyll ein kompliziertes Lecithin sei.

Für die so erhaltenen Verbindungen wird die von Thudichum gebrauchte und von Hammarsten adoptierte Bezeichnung Phosphatide angenommen. In der darauf folgenden ausführlichen Arbeit¹⁾ werden hauptsächlich die Phosphatidpräparate aus Weizenmehl untersucht, dann ein Präparat aus Samen der weißen Lupine (*Lupinus albus*), ferner Präparate aus Hafermehl (*Avena sativa*), den Samen von gelben Lupinen (*Lupinus luteus*), Wicken (*Vicia sativa*), Arve (*Pinus cembra*), Fichte (*Picea excelsa*), Kartoffelknollen (*Solanum tuberosum*), Pollen der Grünerle (*Alnus viridis*) und der Föhre (*Pinus montana*), aus Steinpilzen (*Boletus edulis*), Eierpilzen (*Cantharellus cibarius*), schließlich aus grünen Blättern der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*).

Der Phosphorgehalt der allein näher untersuchten Präparate aus Weizenmehl lag zwischen 1,5—2,6%. Ein gleicher Phosphorgehalt wurde dann nur noch beim Präparat aus weißen Lupinen festgestellt, während der Phosphorgehalt der anderen Präparate zwischen 0,38% (Kastanienblätter) und 1,96% (Hafermehl) sich bewegte. Der Stickstoffgehalt wurde nur beim Weizenmehlphosphatid (0,74—1,6%) und bei jenen aus weißen Lupinen (2,1%) bestimmt. Der Gehalt an Kohlenhydraten (als Glukose berechnet) betrug beim Weizenmehlpräparat 15,3 bis 20,25%, bei jenem aus Hafermehl 16,81%, *Lupinus albus* 17,9 und 12,85%, während jenes von *Lupinus luteus*, welches vorher durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser von wasserlöslichen Substanzen befreit worden war, nur 1,1%

¹⁾ O. Hiestand, Historische Entwicklung unserer Kenntnisse über die Phosphatide. Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. Dissertation Zürich 1906.

E. Winterstein und O. Hiestand, Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. II. Mitteilung. Diese Zeitschrift, Bd. 54, S. 288 (1907—1908).

Glukosen enthielt. Der Gehalt an reduzierender Substanz bei den übrigen Präparaten lag zwischen nicht nachweisbaren Mengen (*Pinus cembra*) und 14,9% (*Erlenpollen*).

Als Spaltungsprodukte wurden gefunden:

1. Stickstoffhaltige: Beim Weizenmehlphosphatid Cholin und Ammoniak, das aber durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnte.

2. Glycerinphosphorsäure: Beim Weizenphosphatid.

3. Zucker: Galaktose in den Präparaten aus Weizenmehl und Kastanienblättern. Glukose bei Weizenmehl und Kastanienblättern. Pentosen beim Weizenmehl (und Methylpentosen) und bei *Lupinus albus*.

Die Autoren finden, daß durch ihre Untersuchung weitere Beziehungen zwischen Pflanzen- und Tierreich aufgefunden worden sind, und erinnern an das Jecorin tierischer Organe und die von J. Bang beschriebene Nucleinsäure aus Pankreas (Guanylsäure), die zwar nicht ätherlöslich und daher nicht zu den Phosphatiden zu zählen sei, die aber ebenfalls einen stickstoffhaltigen Bestandteil (Guanin), ferner Glycerin, Pentosen (Xylose) und Phosphorsäure enthalte.

Auf diese Arbeit folgt eine Ergänzung durch E. Schulze.¹⁾ Es wird gezeigt, daß Präparate, die von wasserlöslichen Substanzen durch Schütteln ihrer ätherischen Lösungen mit Wasser gereinigt werden, nicht immer reduzierende Stoffe einschließen. So enthielt das auf Veranlassung von E. Schulze gereinigte Präparat von *Pinus cembra* kein Kohlenhydrat, das Präparat aus *Vicia sativa* enthielt 3% und eines aus *Lupinus albus* nur 4%, während in der früher genannten Arbeit Präparate mit 13—18% beschrieben worden waren.

Die nach der Methode von E. Schulze dargestellten und zur weiteren Reinigung mit Aceton behandelten Präparate gaben auch nahezu dem eigentlichen Lecithin entsprechende Phosphorwerte.

Präparate aus <i>Lupinus luteus</i>	3,66% P
» » <i>Vicia sativa</i>	3,56% P
» » <i>Pinus cembra</i>	3,60% P.

¹⁾ E. Schulze, Über den Phosphorgehalt einiger aus Pflanzensamen dargestellten Lecithinpräparate. Diese Zeitschrift, Bd. 52, S. 54 (1907).

E. Winterstein und O. Hiestand (l. c.) hatten sich über die Natur ihrer Präparate noch in folgender Weise geäußert: «Ob in den aus andern Samen¹⁾ dargestellten Phosphatidpräparaten der mit dem Kohlenhydrat verbundene phosphor- und stickstoffhaltige Komplex nur Lecithin ist oder nicht, kann auf Grund der bis jetzt vorliegenden Untersuchungen noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, doch spricht für die erste Annahme die Tatsache, daß in diesen Präparaten Stickstoff und Phosphor in demjenigen Verhältnis vorhanden sind, wie im eigentlichen Lecithin.»

E. Schulze weist nun darauf hin, daß sich der sehr niedrige Phosphorgehalt der Präparate E. Winterstein und O. Hiestand aus dem Kohlenhydratgehalt allein nicht erklären läßt. Die wechselnde Menge an Kohlenhydrat erklärt Schulze damit, «daß er in den bezüglichen Präparaten neben reinem Lecithin Verbindungen von Lecithin mit Kohlenhydratgruppen in wechselnden Mengen sich vorfinden.»

In weiteren Mitteilungen²⁾ werden dann die Methoden zur Darstellung von Lecithin und anderen Phosphatiden zusammengestellt. Es wird gezeigt, daß man auch aus den primären ätherischen Extrakten Lecithin gewinnen kann, wenn man die Extrakte durch geeignete Behandlung mit Alkohol an Lecithin anreichert und hierauf mit Aceton von Fett befreit. Ein so dargestelltes Präparat aus den Samen von *Soja hispida* gab 3,07% P. Für fettarme Samen empfiehlt sich eine direkte Extraktion mit warmem Alkohol. Zur Reinigung benützt man Aceton und das zuerst von E. Winterstein und O. Hiestand benützte Methylacetat. Ein so gewonnenes Präparat aus Samen von *Phaseolus multiflorus* gab die Zersetzungsprodukte des Lecithins (Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin), sein Phosphorgehalt betrug 3,44%.

Ein in gleicher Weise dargestelltes Präparat aus Samen der blauen Lupine (*Lupinus angustifolius*) gab nur 3,26% P

¹⁾ Gemeint ist außer den Präparaten aus Weizenmehl.

²⁾ E. Schulze, Über die zur Darstellung von Lecithin und anderen Phosphatiden aus Pflanzensamen verwendbaren Methoden. Diese Zeitschrift, Bd. 55, S. 338 (1908). — Über pflanzliche Phosphatide. Chemiker-Zeitung (Cöthen) 1908, Nr. 81.

und enthielt 8,5% Zucker (als Glukose berechnet). Die Präparate aus den Samen der Edelkastanie (*Castanea vesca*) und Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum*) gaben 2,63% und 2,46% P. E. Schulze kommt hier zu dem Resultat, «daß die aus Leguminosensamen dargestellten Phosphatidpräparate aus Lecithin bestanden, das mit geringen oder größeren Kohlenhydratmengen chemisch verbunden war oder auch vielleicht dieses Kohlenhydrat absorbiert hatte.» Dagegen sei durch die Untersuchungen von E. Winterstein und O. Hiestand bewiesen worden, «daß die Phosphatide aus Getreidesamen eine weit kompliziertere Konstitution besitzen, als diejenigen aus Leguminosensamen.» Ein aus dem Embryo des Weizenkorns dargestelltes Präparat stimmte hingegen mit den Präparaten aus *Lupinus luteus* und *Vicia sativa* überein; es gab 3,5% P und 2,3% reduzierende Substanz.

An diese im Jahre 1908 publizierten Aufsätze schließen meine Versuche an. Eine spätere Arbeit von E. Schulze und U. Pfenninger¹⁾ war der durch die Untersuchungen über die pflanzlichen Betaine wieder aktuell gewordenen Frage gewidmet, ob die Betaine sich am Aufbau der Phosphatide beteiligen. Über die dargestellten Phosphatidpräparate selbst liegen indessen keine Angaben vor.

Zu Anfang des Jahres 1909 erschienen dann noch mehrere Arbeiten über pflanzliche Phosphatide von E. Winterstein und seinen Mitarbeitern L. Stegmann und K. Smolenski. Zunächst wird mitgeteilt,²⁾ daß es gelungen sei, «durch ein umständliches Verfahren und Umkrystallisieren aus Dichloräthylen eine kleine Menge von Cerealienphosphatid in krystallinischen Zustand überzuführen.» Hierauf wird der «alkohol-schwerlösliche» Teil des Phosphatids aus den Samen von *Lupinus albus* näher beschrieben. Nach einem besonderen Reinigungsverfahren wurden in drei Fraktionen übereinstimmende Werte für Phosphor, Stickstoff- und Kohlenhydrat er-

¹⁾ E. Schulze und U. Pfenninger, Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 174 (1911).

²⁾ E. Winterstein, Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Phosphatide. III. Mitteilung. Diese Zeitschrift, Bd. 58, S. 500 (1909).

halten. Es wurde neben anderen Glukosen Galaktose nachgewiesen. Die Präparate enthielten im Durchschnitt 0,94% N, 16,1% Kohlenhydrat und trotzdem den für Lecithin nahezu theoretischen Phosphorgehalt von 3,63% P.

E. Winterstein und K. Smolenski¹⁾ beschrieben dann weiter eine umständliche Zerlegung des nach dem gleichen Verfahren wie früher aus Weizenmehl erhaltenen Rohphosphatids in 32 Fraktionen. Ein anderer Teil des Rohphosphatids, welcher nach entsprechender Reinigung 1,5% P, 1,04% N und 16,2% Kohlenhydrat enthielt, wurde mit Schwefelsäure hydrolysiert, um auf stickstoffhaltige Verbindungen untersucht zu werden. Es wurde dabei in entgegengesetzter Weise verfahren, als es E. Schulze im hiesigen Laboratorium zur Gewinnung und Reindarstellung von Cholin und ähnlichen Basen zu tun pflegte. Während man nämlich nach E. Schulze erst mit Phosphorwolframsäure fällt, dann die aus der Fällung regenerierten Chloride in alkoholischer Lösung mit Sublimat ausfällt und die aus diesem Niederschlag wiedergewonnenen Verbindungen nunmehr mit alkoholischer Platinchloridlösung behandelt, fällten E. Winterstein und K. Smolenski das von den Fettsäuren abgetrennte und eingedunstete Filtrat nach Entfernen der Hauptmenge der Zucker erst in alkoholischer Lösung mit Platinlösung. Diese Fällung enthielt nur 27% des Gesamtstickstoffs in Form von unreinem Cholin (35,6% statt 31,6% Pt). Das Filtrat von der Platinfällung gab nach weiterer Reinigung durch Fällung mit Sublimat, Phosphorwolframsäure und Goldchloridlösung schließlich ein Gemenge von Goldsalzen, die so gut als möglich nach ihrem Aussehen sortiert wurden. Eines dieser Salze hatte einen Schmelzpunkt, der annähernd jenem des basischen Trigonellinaurats entsprach. In einem weiteren Versuch wurde festgestellt, daß bei der Spaltung mit Schwefelsäure etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs im Fettsäurerückstand verblieb. Das im Aceton unlösliche, im kochenden Alkohol lösliche Phosphatid gibt bei der Spaltung

¹⁾ E. Winterstein und K. Smolenski, Beiträge zur Kenntnis der aus Cerealien darstellbaren Phosphatide. IV. Mitteilung. Diese Zeitschrift, Bd. 58, S. 506 (1909).

neben Cholin, Ammoniak noch andere Basen, wahrscheinlich Trigonellin, außer den Basen entstehen noch andere nicht-basische Stickstoffverbindungen.»

K. Smolenski¹⁾ berichtet sodann über Phosphatide aus Weizenkeimen. Aus diesem Material hatte E. Schulze ein Lecithin erhalten, welches sowohl den aus Leguminosensamen dargestellten, wie dem «eentlichen» Lecithin sehr nahe kam. Bei der Fraktionierung des Präparats erhielt Smolenski unter anderem ein bei 81—82° schmelzendes krystallinisches Präparat, das 5,48% P enthielt. Ein anderes Präparat gab sogar 6,9% P.

In einer 6. Mitteilung von E. Winterstein und L. Stegmann²⁾ wird über eine Substanz aus Ricinusblättern berichtet, die 5,27% P und 6,47% CaO enthielt und bei der Spaltung keine reduzierende Substanz gab.

An diese Untersuchungen schließt sich eine Arbeit von Vl. Njegovan³⁾ an, die unter Leitung von E. Winterstein im hiesigen Laboratorium begonnen und dann in der Heimat des Autors fortgeführt wurde. Als Untersuchungsobjekt diente das gleiche Material (Phosphatid aus Samen von *Lupinus albus*), das schon E. Winterstein und O. Hiestand und E. Winterstein und L. Stegmann in Händen hatten. Während letztere das sogenannte «alkoholschwerlösliche» Phosphatid untersuchten, unterwarf Njegovan nunmehr das «alkoholleichtlösliche» Phosphatid (d. h. den im Alkohol in Lösung gebliebenen Anteil) einer näheren Prüfung. Er stellte 12 Fraktionen dar, von denen drei als Phosphatide betrachtet wurden. Die Präparate verloren nach dem Auswaschen mit Wasser ihren Kohlenhydratgehalt bis auf einige wenige Prozente. Nach Ansicht Njegovans sind die Kohlenhydrate «nicht molekular Bestandteile der Phosphatide». In einem seiner Präparate findet er bloß 1,1%

¹⁾ K. Smolenski, Zur Kenntnis der aus Weizenkeimen darstellbaren Phosphatide. V. Mitteilung über Phosphatide. Diese Zeitschrift, Bd. 58, S. 522 (1909).

²⁾ E. Winterstein und L. Stegmann, Über einen eigenartigen phosphorhaltigen Bestandteil der Blätter von *Ricinus*. VI. Mitteilung über Phosphatide. Diese Zeitschrift, Bd. 58, S. 527 (1909).

³⁾ Vlad. Njegovan, Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 1 (1911).

Kohlenhydrat (als Glukose berechnet). Berücksichtigt man das große Zuckermolekül, so argumentiert Njegovan, so müßten in diesem Präparat bis 20 Phosphor- bzw. Stickstoffatome vorhanden sein.

Seine Präparate enthalten 3,3—4,3% P, 1,38—1,56 N und 1,1—5,8% Kohlenhydrate. Er fand feste und ungesättigte Fettsäuren. Bei der Spaltung eines Präparates mit Baryt wurde etwa 0,5 g des Baryumsalzes einer Glycerinphosphorsäure erhalten, deren Ba- und P-Gehalt auf eine Verbindung mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser deutete. Das Salz soll in Wasser sehr schwer löslich gewesen sein; 0,5 g lösten sich nicht in 100 Teilen Wasser. Ein anderes Präparat gab nach der Spaltung mit Salzsäure ein Baryumglycerophosphat, dessen Ba- und P-Gehalt auf ein Salz mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser deutete. Auch dieses Präparat soll in Wasser sehr schwer löslich gewesen sein. Ein optisches Drehungsvermögen konnte nicht bemerkt werden. Die Glycerinphosphorsäure war, wie Njegovan bemerkt, durch Bleiacetat nicht gefällt, sondern erst aus dem Filtrat der Basenfällung mit Phosphorwolframsäure erhalten worden.

Von basischen Verbindungen wurde in einem Präparat Cholin gefunden, in einem andern wurden nach dem für die Reindarstellung des Cholins von E. Schulze angewandten Verfahren Platinsalze dargestellt, welche zwei verschiedene Verbindungen enthielten. Die eine, in sehr kleiner Menge vorhandene, bildet kleine gelbe Oktaeder, die in kaltem Wasser schwer löslich waren und bei 250° ohne zu schmelzen sich zu zersetzen begannen.

Die andere Verbindung wurde als das Platinsalz einer neuen Base angesprochen, des «Vidins» $C_9H_{26}N_2O_2$, einer Verbindung, der Njegovan in Form ihres Platinsalzes die Formel $C_9H_{24}N_2PtCl_6 \cdot H_2O$ und in Form ihres Goldsalzes die Formel $C_9H_{26}N_2O_2(AuCl_3 \cdot HCl)_2$ (!) zuschreibt. Für das Goldsalz fand Njegovan 44,73% Au,¹⁾ während Cholinchloraurat 44,50% Au verlangt. Njegovan berechnet für seine Goldsalzformel 45,11% Au. (Seine Vidinbase kann aber als diquaternäre Verbindung [siehe die Formel des Platinsalzes] ein solches Gold-

¹⁾ Im Mittel aus vier Analysen.

salz nicht bilden. Das normale Goldsalz der Zusammensetzung $C_9H_{24}N_2(AuCl_3 \cdot HCl)_2$ müßte vielmehr 47,05 % Au[!] enthalten.)

Njegovan hält seine Verbindung für eventuell identisch mit dem von Lucius¹⁾ synthetisch dargestellten Hexamethylen-trimethyldiammoniumchlorplatinat, welches allerdings ohne Wasser krystallisiert. Njegovan hat übrigens keine Angabe gemacht, wonach er sein Präparat auf Krystallwasser geprüft hätte.

Aus anderen Laboratorien liegen neuere Mitteilungen über pflanzliche Phosphatide nur in spärlicher Anzahl vor. Daß W. Koch aus Cerealiensamen ebenfalls phosphorarme Präparate erhielt, ist schon erwähnt worden.

Wintgen und Keller²⁾ erhielten aus Sojabohnen Lecithinpräparate mit niedrigem Phosphor- (2,51, 2,96 %) und hohem Stickstoffgehalt (1,84, 1,9 %) Ihre Präparate waren durch Zerlegung der Cadmiumverbindung mit Ammoncarbonat erhalten worden. E. Euler und Nordenson³⁾ erhielten als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Möhrenaroten ein über die Cadmiumverbindung gereinigtes Phosphatidpräparat mit 3,62 % P und 2,64 % N (Mittelwerte).

Aus dieser Zusammenstellung über die neueren Arbeiten über die pflanzlichen Phosphatide wird man ersehen, daß unsere Kenntnisse über diese Substanzen, worauf übrigens auch alle Untersucher hinweisen, noch sehr unvollkommene sind. Was aber am meisten auffallen dürfte, ist die, wenigstens scheinbar so geringe Ähnlichkeit zwischen den pflanzlichen und tierischen Phosphatiden. Während wir sonst bei allen höhermolekularen, allgemein verbreiteten Stoffen, die wir als Träger der wichtigsten Lebensfunktionen betrachten, bei den Eiweißstoffen und Nucleoproteiden stets die gleichen «Bausteine» durch die ganze Organismenwelt antreffen, scheint diese Analogie zwischen pflanzlichen und tierischen Phosphatiden zu fehlen, denn wie eine Zusammenstellung zeigt, sind die bis jetzt beschriebenen «Bausteine» dieser Gruppe in beiden Reihen ziemlich different. Haben also, könnte man sich fragen, die pflanzlichen Phos-

¹⁾ R. Lucius, Arch. der Pharmaz., Bd. 245, S. 249 (1907).

²⁾ Wintgen und Keller, Arch. d. Pharmaz., Bd. 244, S. 3 (1906).

³⁾ H. Euler und Nordenson, Diese Zeitschr., Bd. 56, S. 223 (1908).

phatide mit den aus tierischen Organen isolierten vielleicht deshalb so wenig gemein, weil sie solche Funktionen verrichten, die der tierischen Zelle fremd sind? Als E. Winterstein und O. Hiestand den Gehalt an reduzierenden Substanzen in ihren Präparaten auffanden, erinnerten sie daran, daß nach der Ansicht Hoppe-Seylers das Chlorophyll als eine Art Lecithin betrachtet werden könnte, und knüpften daran die Bemerkung: ¹⁾ «Vielleicht liegt eine physiologische Bedeutung des Lecithins nicht nur darin, daß es von kolloidalen Körpern absorbiert wird, sondern daß es auch mit gewissen Substanzen feste Verbindungen eingeht, die z. B. bei der Assimilation eine Rolle spielen.» Dieser Gedanke ist indessen später, als die Arbeiten von R. Willstätter über das Chlorophyll erschienen, nicht wieder aufgenommen worden. Ich möchte zu dieser Frage nur die Bemerkung einfügen, daß von E. Winterstein und O. Hiestand kohlenhydrathaltige Phosphatide auch aus Pilzen dargestellt wurden.

Der Gegensatz zwischen den «Bausteinen» pflanzlicher und tierischer Phosphatide ist meiner Ansicht nach, es soll dies hier gleich vorweg genommen werden, nur ein scheinbarer. Er hat seine Ursache in erster Linie in der ungenügenden Kenntnis über diese Verbindungen in beiden Reichen, in zweiter Linie aber in der unrichtigen Deutung mancher Versuchsergebnisse.

Meine Beobachtungen haben nur Material zu der Ansicht geliefert, daß auch bei den sogenannten Phosphatiden die bei den Proteinen erwiesene Gleichheit der «Bausteine» besteht.

Eine Gegenüberstellung der bei der Hydrolyse von tierischen und pflanzlichen Phosphatiden erhaltenen Verbindungen habe ich vor kurzem im Zusammenhange mit allgemeinen Fragen über die Beziehungen, die zwischen einfachen Basen und der Bildung der Eiweißstoffe und Lecithine aufgestellt werden können, veröffentlicht. ²⁾ Es sind dort besonders die Angaben über

¹⁾ E. Winterstein und O. Hiestand, Zur Kenntnis der pflanzlichen Lecithine. Vorläufige Mitteilung. Diese Zeitschr., Bd. 47, S. 496 (1906).

²⁾ «Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine». Berlin 1912. Gebrüder Bornträger.

stickstoffhaltige Verbindungen, die man bei der Hydrolyse von Phosphatiden gefunden haben will, einer Kritik unterzogen worden. Ferner sind dort die Ergebnisse meiner bisherigen experimentellen Versuche an den nach den Methoden der Lecithindarstellung gewonnenen Präparaten bereits mitgeteilt worden.

Diese Versuche sind auf Veranlassung meines verstorbenen, hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. E. Schulze, ausgeführt worden. Sie standen im Zusammenhang mit den Arbeiten über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine. Es sollte zunächst untersucht werden, ob sich Betaine am Aufbau von pflanzlichen Phosphatiden beteiligen, da für beide damals allein näher bekannten Pflanzenbetaine, das Glykokollbetain und das Trigonellin, dahingehende Angaben gemacht worden waren. Gleichzeitig sollte geprüft werden, welche Bewandtnis es mit dem Stachydrin habe, dessen Betainnatur von A. v. Planta und E. Schulze wohl vermutet worden war, mit Rücksicht auf eine spätere Arbeit von E. Jahns aber wieder in Zweifel gezogen werden konnte.

Die Arbeiten über das Stachydrin und über andere in Pflanzen auftretenden Betaine sind in einer Reihe von Mitteilungen in dieser Zeitschrift zur Veröffentlichung gelangt. Auch von den gleichzeitigen Untersuchungen über die pflanzlichen Phosphatide sind mehrere Beobachtungen bereits hier beschrieben worden. E. Schulze und U. Pfenninger¹⁾ hatten Phosphatidpräparate aus Erbsen-, Wicken- und Hafersamen, ich solche aus Bohnensamen hydrolysiert. Bei den Präparaten aus Leguminosensamen wurden keine Anzeichen für das Vorhandensein eines Betains gefunden; bei jenen aus Hafersamen wurde aber eine kleine Menge Glykokollbetain nachgewiesen. Es mußte daher die Frage noch offen gelassen werden, ob vielleicht Phosphatide aus Cerealiensamen Betaine als konstituierende Bestandteile enthielten, um so mehr als sich diese Phosphatide ja nach den Untersuchungen von E. Winterstein und seinen Mitarbeitern von jenen der Leguminosensamen wesentlich unterscheiden sollten.

¹⁾ E. Schulze und U. Pfenninger, Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 174 (1911).

Einige Resultate meiner Versuche habe ich bereits in drei kurzen Aufsätzen in dieser Zeitschrift veröffentlicht. In der ersten Notiz¹⁾ wurde mitgeteilt, daß bei der Hydrolyse eines Phosphatids aus Bohnensamen eine Base gefunden wurde, die sich als Aminoäthylalkohol erwies. In einer zweiten²⁾ wurde die Gewinnung der gleichen Base aus einem tierischen Phosphatid, dem käuflichen Eilecithin, beschrieben. In einer dritten Abhandlung wurde die Umwandlung dieser Base, welcher der Name Colamin gegeben wurde, in Cholin beschrieben. Es wurde dort auch schon bemerkt, daß das Colamin auch bei der Hydrolyse anderer Phosphatide aus Pflanzensamen erhalten wurde und daher als wahrscheinlich allgemein auftretender «Baustein» der Lecithine betrachtet werden könne.

Bei meinen bisherigen Versuchen habe ich von vorne herein darauf verzichtet, vorerst die Gewinnung von einheitlichen Lecithinen oder Phosphatiden anzustreben.

Um für Hydrolysen genügende Mengen zu erhalten, durfte keine zu weitgehende Fraktionierung der Präparate vorgenommen werden. Durch das Studium der Hydrolysenprodukte jener Phosphatidgemische, ihrem Nachweis und ihrer quantitativen Bestimmung sollte erst das Material vervollkommenet werden, welches zur Beurteilung der Einheitlichkeit dieser Substanzen dienen kann.

Die Versuche an Bohnensamen galten zum Teil der Feststellung der Grenze, bis zu welcher die Rohpräparate für meine Zwecke gereinigt, beziehungsweise fraktioniert werden sollten.

In den Versuchen wurde hinsichtlich der Extraktion der Lipoide aus den Samen verschiedentlich verfahren. Wie man sehen wird, erhält man z. B. bei Hafersamen recht verschiedene Präparate, je nach dem Extraktionsmittel, welches man anwendet. Die einmal gewonnenen Extrakte wurden dann stets in ganz ähnlicher Weise weiter verarbeitet. Diese Verarbeitung besteht im wesentlichen darin, daß man die extrahierten Lipoide in einem indifferenten Lösungsmittel aufnimmt, durch Waschen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 73, S. 383 (1911).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 496 (1912).

mit Wasser von allen wasserlöslichen Stoffen befreit und dann die Glyceride, Phytosterine usw. mittelst Aceton von den phosphor- und stickstoffhaltigen Bestandteilen des Rohfetts abtrennt. Die im Aceton unlöslichen Anteile des Rohfetts bilden die nach den Methoden der Lecithindarstellung gewonnenen Ausgangsmaterialien der Hydrolysen. Einige Präparate wurden durch wiederholte Fällung mit Aceton aus ätherischer Lösung zu reinigen gesucht. In einigen Fällen wurde auch eine Trennung des Gesamtposphatids, wie ich die durch Fällung mit Aceton erhaltliche Hauptmenge der phosphor- und stickstoffhaltigen Lipide der Samen nennen möchte, mittels Alkohol versucht.

Die Versuche wurden mit Leguminosensamen begonnen; zum Vergleiche wurde dann Eilecithin herangezogen. Später wurden besonders Hafersamen untersucht, während mit Reissamen und Samen einer Conifere bis jetzt nur einige orientierende Versuche ausgeführt wurden.

Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich, falls nicht besonders angegeben, stets auf die Trockensubstanz des angewandten Phosphatids.

Bohnensamen (*Phaseolus vulgaris*).

In den Samen von *Phaseolus vulgaris* wurde Lecithin von Maxwell¹⁾ nachgewiesen. Die Bohnen enthalten im Durchschnitt etwa 2% Rohfett.

Nach den Erfahrungen E. Schulzes²⁾ kann man bei fettarmen Samen das Lecithin vorteilhaft durch direkte Extraktion des fein zerriebenen Materials mit warmem Alkoh. gewinnen. So gaben entschälte Samen von *Phaseolus multiflorus* nur 1,82% Ätherextrakt; der Phosphorgehalt eines ätherisch-alkoholischen Extraktes, angegeben in Prozenten der Samentrockensubstanz, betrug 0,034%. Das entspricht nach der gewöhnlichen Rechnungsweise 0,90% Lecithin der entschälten Samen.

Die in sachkundiger Weise dargestellten alkoholischen Extrakte wurden von der Firma Blattmann & Co. in Wädensweil geliefert. Es kamen zwei zu verschiedenen Zeiten dar-

¹⁾ Maxwell, Amer. Chem. Journ., Bd. 13, S. 16 (1891).

²⁾ E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. 55, S. 341 (1908).

gestellte Extrakte zur Untersuchung. Die beiden daraus gewonnenen Lecithinpräparate sollen als Phaseoluslecithin I und Phaseoluslecithin II auseinander gehalten werden.

Phaseoluslecithin I.

Der alkoholische Extrakt wurde unter vermindertem Druck eingedunstet, dann mit Äther aufgenommen. Aus dem Rückstand konnte nach dem Strontianverfahren¹⁾ ein Zucker erhalten werden, der eine Drehung von $\alpha_D = +68^\circ$ zeigte und größtenteils aus Rohrzucker bestand. Wie von E. Schulze (l. c.) gezeigt worden ist, kann man aus solchem Rückstand in der Regel Rohrzucker darstellen. Im Extrakte, der zur Darstellung des zweiten Präparates diente, hatten sich, da dieser Extrakt längere Zeit ruhig gestanden hatte, große Krystalldrusen von Rohrzucker ausgeschieden. Man ersieht, daß es notwendig ist, die Lecithinpräparate von den mitextrahierten «Zuckern» zu befreien. Zu diesem Zwecke wurden die ätherischen Lösungen wiederholt mit Wasser unter Zusatz von Kochsalz und etwas Alkohol ausgeschüttelt, bis die Waschwässer keine Spur einer Reduktion von Fehlingscher Lösung nach der Hydrolyse mit verdünnter Säure zeigten. Diese Reaktion ist ein Indikator dafür, daß nicht nur Zucker, sondern auch andere wasserlösliche Verbindungen entfernt worden sind. Von diesen anderen wasserlöslichen Stoffen kommen in unserem Falle hauptsächlich stickstoffhaltige in Betracht, die ebenfalls in die alkoholischen Extrakte eingehen²⁾ und deren unvollkommene Entfernung zu Irrtümern Veranlassung geben kann.

Die ätherischen Lösungen wurden mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dann die Hauptmenge des Äthers abdestilliert und nun in Portionen Aceton zugesetzt. Die erst entstehende ölige Abscheidung wurde durch weitere Acetonmengen

¹⁾ E. Schulze u. S. Frankfurt, Dies. Zeitschr., Bd. 20, S. 511 (1895).

E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. 27, S. 267 (1899); Bd 52, S. 404 (1907).

²⁾ Selbst Verbindungen, die in reinem Zustand in Alkohol ganz unlöslich sind, wie z. B. Tyrosin, werden bei der Extraktion des Pflanzenmaterials mit warmem Alkohol mit in Lösung gebracht.

in eine feste knetbare Masse verwandelt, welche durch immer neuen Acetonzusatz von Fetten, Sterinen usw. möglichst befreit wurde. Dann wurde noch einmal in Äther gelöst, mit Aceton ausgefällt und die gelbe Fällung so lange mit Aceton durchgeknetet, bis dieser kaum mehr angefärbt abfloß.

Das getrocknete Lecithin enthielt im Mittel:

3,51 % P

1,285 % N

2,61 % reduzierende Substanz (als Glukose berechnet).

1. 0,7560 g gaben 0,0949 g $Mg_2P_2O_7$ = 3,50 % P.

2. 1,1570 „ „ 0,1462 „ „ = 3,52 % „

1. 1,0626 g nach Kjeldahl verbrannt gab 0,01404 g N = 1,32 % N

2. 0,9511 „ „ „ „ 0,01204 „ „ = 1,27 % „

3. 0,6460 „ „ „ „ 0,00807 „ „ = 1,25 % „

4. 0,4570 „ „ „ „ 0,00594 „ „ = 1,30 % „

1,3780 g wurden mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, das Filtrat von den ausgewaschenen Fettsäuren auf 100 ccm gebracht und je 25 ccm = 0,345 g mit Fehling'scher Lösung gekocht.

1. Es wurden erhalten 0,0192 g Cu_2O .

2. „ „ „ 0,0150 „ „

3. „ „ „ 0,0198 „ „

Mittel = 0,0180 g Cu_2O = 0,0160 g Cu
= 9 mg Glukose = 2,61 %.

Bei diesem, wie bei allen übrigen von mir aus Pflanzensamen erhaltenen Präparaten muß der niedrige Stickstoffgehalt auffallen. Das Verhältnis von P : N, wie es gewöhnlich zum Vergleich aufgestellt wird, beträgt 1 : 0,80, ein Verhältnis, wie es ähnlich E. Schulze und E. Winterstein¹⁾ bei Präparaten aus *Vicia sativa* und *Lupinus albus*, Thierfelder und Stern²⁾ bei alkoholschwerlöslichen Teilen der Eigelbphosphatide erhielten.

¹⁾ E. Schulze und E. Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. 40, S. 112 (1903).

²⁾ Thierfelder und Stern, Diese Zeitschrift, Bd. 53, S. 379 (1907).

Spaltung des Lecithins mit verdünnter Schwefelsäure. Es wurden 47 g Trockensubstanz mit der zehnfachen Menge 6%iger Schwefelsäure 6 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Filtrat von den Fettsäuren wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die aufgearbeitete Fällung enthielt keine Betaine.¹⁾ Dagegen konnten die charakteristischen Kristalle des Cholinplatinats gewonnen werden. Aus dem Filtrat der Phosphorwolframsfällung wurde Glycerinphosphorsäure in Form des Baryumsalzes erhalten. Das Filtrat wurde mit Baryt behandelt, der Niederschlag der Baryumsalze der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Phosphorwolframsäure entfernt, der überschüssige Baryt mittels Kohlensäure beseitigt, das Filtrat eingengt und mit Alkohol gefällt. Die mit Alkohol ausgewaschene Fällung enthielt nach dem Trocknen bei 105° 42,63% Ba.

0,3580 g Substanz gaben 0,2593 BaSO₄.

Obwohl der Baryumgehalt auf ein Salz mit 1 Molekül H₂O (berechnet 42,22% Ba) anscheinend annähernd stimmt, muß das Präparat doch noch als unrein bezeichnet werden. Es enthält Stickstoff und zeigt in etwa 2,5%iger Lösung die hohe Drehung von + 15,8°.

Durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol erhielt ich ein rein weißes Pulver, welches sich in Wasser leicht auflöst; in heißem Wasser schien es etwas schwerer löslich zu sein. Der Baryumgehalt blieb konstant, dagegen war die optische Drehung stark zurückgegangen.

0,4180 g Substanz gaben 0,3021 g BaSO₄ = 42,50% Ba.

0,4322 g Substanz in 6 ccm Wasser gelöst drehten im 1 dm-Rohr bei 21° + 0,125° (Mittel aus mehreren Ablesungen)

$$[\alpha]_D^{21} = + 1,74^\circ.$$

Diese Zahl stimmt bis auf die Drehungsrichtung mit dem höchsten Wert des von Willstätter und Lüdecke²⁾ bei der Barytspaltung von Eilecithin erhaltenen Baryumglycerophosphats überein.

¹⁾ Schon mitgeteilt von E. Schulze und U. Pfenninger, Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 179 (1911).

²⁾ Willstätter und Lüdecke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 37, S. 3756 (1904).

Spaltungen mit wässriger Barytlösung.

Vorprobe mit 16,8 g Trockensubstanz.

Das Lecithin wurde in Äther gelöst und in kleinen Anteilen in die kochende Barytlösung unter fortgesetztem Umrühren einfließen gelassen. Das Filtrat von den Baryumverbindungen wurde mit Kohlensäure behandelt, vom BaCO_3 befreit, ganz eingedunstet, mit Alkohol aufgenommen, mit Salzsäure eingedunstet, getrocknet. Die salzsauren Salze lösten sich vollkommen in absolutem Alkohol; also auch hier keine Andeutung für das Vorhandensein von Betain oder Trigonellin. Die alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Platinlösung eine Fällung, die aus Wasser in den bekannten großen Kristallen des Cholinplatinats krystallisierte.

0,2399 g gaben 0,0760 g Pt = 31,69% Pt. Für Chlorplatinat berechnet 31,63% Pt.

Die Mutterlaugen der Platinfällung gaben ein Platinsalz, welches in langen Nadeln krystallisierte und 33,04% Pt enthielt. Dieses Salz gab nach dem Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Wasser ein Platinsalz, dessen Platingehalt dem des Cholinplatinats nahezu entsprach.

0,1469 g Substanz gaben 0,0467 g Pt = 31,80% Pt.

Der Wert von 33,04% Pt ist vielleicht bedingt durch das Vorhandensein des bei der folgenden Hydrolyse nachgewiesenen Aminoäthylalkohols.

Aus dem Hydrolysat wurde das Baryumsalz der Glycerinphosphorsäure gewonnen. Der Rückstand, der nach dem Ausziehen der im Alkohol löslichen Anteile zurückblieb, wurde in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, getrocknet. Dann wurde das Salz noch einmal durch Auflösen in Wasser und Fällern mit Alkohol gereinigt. Das bei 105° getrocknete Baryumsalz gab:

0,4045 g Substanz gaben 0,2865 g BaSO_4 = 41,69% Ba
und 0,1398 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 9,62% P.

0,3357 g Substanz gaben 0,2409 g BaSO_4 = 42,24% Ba.

0,7171 g Substanz gaben 0,2497 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 9,69% P.

Theorie für $\text{C}_3\text{H}_7\text{PO}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$: Ba = 42,22

P = 9,53.

Spaltung von 175 g Lecithin mit wässriger Barytlösung.

Die Barytlösung befand sich in einer großen Porzellschale, die in ein Wasserbad paßte und durch eine mit Tubus versehene Glasglocke abgeschlossen werden konnte. Durch den Tubus der Glocke wurden vermittelt eines dreifach durchbohrten Korkstopfens eine Rührvorrichtung, ein Kugeltrichter und ein Gasableitungsrohr eingeführt. Das Lecithin wurde in 2 l Äther gelöst und tropfenweise in die heiße Barytlösung einfließen gelassen. Durch die mechanische Rührung wurde für feinste Verteilung des entstehenden Niederschlags und damit für vollständige Zersetzung gesorgt. Die Dämpfe (Wasserdampf, Äther) mußten durch eine mit der Wasserstrahlpumpe verbundene Vorlage streichen, in welcher sich 5%ige Schwefelsäure befand.

Flüchtige Basen waren bei dieser Zersetzung nicht aufgetreten, denn die verdünnte Schwefelsäure gab mit Phosphorwolframsäure keine Fällung und nach dem Versetzen mit Baryumchloridlösung und Eindampfen zur Trockne konnte ferner festgestellt werden, daß keine organische Verbindung zurückgeblieben war.

Die angewandten 175 g Lecithin mit 1,285% N enthielten 2,249 g N. Diese konnten dann in den einzelnen Fraktionen wieder gefunden werden (96,8%).

Die in feiner Form ausgeschiedenen Baryumverbindungen (A) wurden abgesaugt und wiederholt gut ausgewaschen. Sie enthielten 0,344 g N entsprechend 0,20% des Lecithins und 15,3% des Gesamtstickstoffs.

Nach dem Erwärmen dieser Baryumverbindungen mit überschüssiger Schwefelsäure wurden Fettsäuren erhalten, die noch den größten Teil des N enthielten. Das Filtrat von den Fettsäuren gab selbst beim starken Konzentrieren mit Phosphorwolframsäure nur eine ganz geringe Fällung. Es enthielt überhaupt nur geringe Stickstoffmengen, gab dagegen mit Fehlingscher Lösung starke Reduktion.

Das Filtrat von den Baryumverbindungen wurde nach der von Hoppe-Seyler angegebenen, in unserem Laboratorium

auch für den Nachweis der Spaltungsprodukte pflanzlicher Lecithine verwendeten Methode aufgearbeitet. Es wurde zunächst Kohlensäure eingeleitet, von BaCO_3 abfiltriert, dann ganz eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol wiederholt ausgezogen. Der verbliebene Rückstand enthält die Glycerinphosphorsäurefraktion (D). Die alkoholische Lösung wurde eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, Schwefelsäure zugefügt, bis 5% davon vorhanden war, und nun mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die Fällung (B) wurde gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden auf 1 Liter gebracht (C).

Es wurde nun auch in den Fraktionen B, C und D der Stickstoff bestimmt.

Phosphorwolframsäurefällung (B). Erhalten 95,33 g.
 3,0212 g gaben 0,03717 g N in 95,33 g 1,1731 g N
 4,5905 „ „ 0,05331 „ „ „ 95,33 „ 1,1073 g „
 Mittel 1,1402 g N.

Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung (C) 1 l.
 50 ccm gaben 0,0155 g N, in 1 l 0,310 g N
 50 „ „ 0,0153 „ „ „ 1 l 0,306 „ „
 Mittel 0,308 g N.

Glycerinphosphorsäurefraktion (D) in 600 ccm Wasser gelöst.
 50 ccm gaben 0,03147 g N in 600 ccm 0,3776 g N
 50 „ „ 0,03271 „ „ „ 600 „ 0,3925 g „
 Mittel 0,3850 g N.

Stickstoffverteilung.

Fraktion	g N	Prozent des Lecithins	Prozent des Gesamtstickstoffs
A . . .	0,344	0,20	15,3
B . . .	1,140	0,65	50,7
C . . .	0,308	0,18	13,7
D . . .	0,385	0,22	17,1
	2,177	1,25	96,8
Im Lecithin gefunden	2,249	1,285	100

Phosphorwolframsäurefällung (Fraktion B).

Die Fällung wurde mit Baryt zerlegt, das Filtrat des Baryumniederschlags durch Einleiten von Kohlensäure vom Baryum befreit und die Basenlösung mit Salzsäure angesäuert. Es mußte mehreremals von ausgeschiedenen dunklen Zersetzungsprodukten abfiltriert, dann mit Tierkohle entfärbt werden. Schließlich wurde zur Trockne eingedunstet, getrocknet, mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Sublimatlösung ausgefällt. Das Filtrat wurde konzentriert und mit überschüssiger Sublimatlösung versetzt, die Fällungen vereinigt. Das aus der Fällung mittels Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorid krystallisierte im Exsikkator in langen Nadeln. Mit Goldlösung gefällt, gab eine Probe:

0,2421 g Substanz gaben 0,1075 g Au = **44,42%** Au.

Aus der Mutterlauge wurde noch eine Krystallisation erhalten:

0,1109 g Substanz gaben 0,0494 g Au = **44,55%** Au.

Für Cholinchloraurat berechnet: 44,50% Au.

Die Ausbeute an Cholinchlorhydrat in dieser Fraktion betrug über 10 g. Aus dem Filtrat der Quecksilberfällung ließ sich keine Base fassen.

Filtrat der Phosphorwolframfällung (Fraktion C).

Das Filtrat wurde nach Ermittlung seines Stickstoffgehaltes mittels Baryt von den Säuren befreit, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, eingedunstet bis zur Trockne und über Schwefelsäure gestellt. Die trockene Masse wurde wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand enthielt noch 0,028 g N, außerdem etwas Baryum und Glycerinphosphorsäure.

Die alkoholischen Auszüge wurden eingedunstet und mit Wasser aufgenommen. Es wurde mit Salzsäure angesäuert, von Zersetzungsprodukten, die sich beim Einengen ausschieden, wiederholt abfiltriert, dann ganz eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockene Masse wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, von etwas Kochsalz abfiltriert und mit alkoho-

lischer Sublimatlösung ausgefällt. Diese Fällung war sehr gering, sie enthielt wahrscheinlich den größten Teil des der Fällung mit Phosphorwolframsäure entgangenen Cholins, doch konnte dies nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Das Filtrat der Quecksilberfällung wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde zu einem Sirup eingedunstet, der auch nach mehreren Wochen im Vakuumexsikkator nicht krystallisierte. Da er aber noch Stickstoff enthielt, mit Phosphorwolframsäure, nicht aber mit Goldlösung eine Fällung gab, so wurde geschlossen, daß hier eine vom Cholin verschiedene Base vorliegen müsse.

Nach mehrmonatlichem Verweilen im Exsikkator schieden sich aus dem Sirup feine Nadelchen aus, das salzsaure Salz der neuen Base. Die Menge desselben war sehr gering. Ein guter Teil mußte nun noch für orientierende Reaktionen geopfert werden. Der Rest enthielt außer der Base noch Kochsalz und organische Verunreinigungen. Die Krystalle wurden auf einen Tonscherben gestrichen, über Nacht stehen gelassen, das in den Scherben gegangene salzsaure Salz mit Wasser extrahiert, eingedunstet und getrocknet, mit absolutem Alkohol von etwas Kochsalz befreit und mit dem alkoholischen Auszug des auf dem Scherben zurückgebliebenen vereinigt.

Dann wurde der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit wenig 5%iger Schwefelsäure aufgenommen und mit konzentrierter Phosphorwolframsäurelösung unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Die Fällung wurde nach längerem Stehen mit etwa 5%iger Schwefelsäure ausgewaschen, dann mit Baryt zerlegt, die vom Baryt befreite Lösung wieder mit Salzsäure angesäuert und eingedunstet. Es schieden sich wieder Kryställchen aus. Es wurde nun mit Goldlösung und Salzsäure versetzt. Es entstand keine Trübung, nach einiger Zeit aber eine Krystallisation. Durch weiteren Zusatz von Goldlösung und konzentrierter Salzsäure vermehrte sich die Krystallisation, gleichzeitig trat aber eine geringe Goldausscheidung ein, von welcher mehreremale abfiltriert werden mußte. Die stets wieder eingeengte Lösung schied schließlich mehrere sehr schön ausgebildete Krystalle aus, welche analysiert werden konnten.

0,3023 g gaben nach dem Ausfällen des Golds durch Schwefelwasserstoff und Glühen des Goldsulfids 0,1490 g Gold, entsprechend 49,29% Au.

Das Goldsalz schmolz ohne Zersetzung unter vorhergehendem Erweichen bei 186—187°.

Der Goldgehalt, Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Fällungsmittel sprach dafür, daß hier das Aurat des zuerst von Wurtz¹⁾ dargestellten, später von Knorr²⁾ näher beschriebenen Aminoäthylalkohols vorliege. Für Aminoäthylalkoholchloraurat $C_2H_7ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ berechnet: 49,17% Au.

Die Identifizierung und der Vergleich mit synthetischen Präparaten ist schon beschrieben worden.³⁾

Fraktion D.

Diese Fraktion, welche die Hauptmenge der Glycerinphosphorsäure enthielt (ein Teil wurde in der Fraktion C nachgewiesen), schloß noch 0,385 g N ein. Von diesem Stickstoff gehörte wenigstens ein Teil dem Cholin an, das in dieser Fraktion zurückblieb. Die Lösung wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt. Das Filtrat davon enthielt nur geringe Stickstoffmengen und wurde daher nicht weiter untersucht. Aus der Phosphorwolframsäurefällung wurden in bekannter Weise die Basen regeneriert und die alkoholische Lösung der Chlorhydrate mit alkoholischer Sublimatlösung gefällt. Das Filtrat von dieser Fällung enthielt noch basischen Stickstoff. Ob hier Aminoäthylalkohol vorlag, konnte indessen nicht mehr geprüft werden. Die Sublimatfällung gab etwa 1 g schön krystallisiertes salzsaures Cholin. Ein Teil desselben wurde in das Goldsalz übergeführt.

0,3388 g Goldsalz gaben 0,1503 g Au = 44,36% Au.
Das Salz schmolz bei schnellem Erhitzen bei 262—263°.

Beim weiteren Einengen wurde eine zweite Krystallisation erhalten.

0,1118 g Goldsalz gaben 0,0496 g Au = 44,38% Au.
Für Cholinchloraurat berechnet: 44,50% Au.

¹⁾ Wurtz, Annalen der Chemie, Bd. 114, S. 51.

²⁾ Knorr, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 910 (1897).

³⁾ G. Trier, Diese Zeitschrift, Bd. 73, S. 383 (1911).

Auch dieses Salz schmolz bei 262—263°, gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat.

Phaseoluslecithin II.

Der alkoholische Extrakt wurde von den ausgeschiedenen Rohrzuckerkrystallen abgossen, der Alkohol im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen und zur Scheidung der entstandenen Emulsionen mit Kochsalz und Alkohol versetzt. Es wurde nun mit Kochsalzlösung so lange ausgewaschen, bis die Waschwässer keine Reduktion der Fehlingschen Lösung mehr zeigten. Das Auswaschen mußte zu diesem Zwecke sehr oft wiederholt werden. Die ersten Waschwässer gaben auch mit Phosphorwolframsäure Fällungen. Die schließlich zurückgebliebene ätherische Lösung kann als frei von wasserlöslichen Substanzen betrachtet werden. Bei der Hydrolyse des daraus dargestellten Lecithins erhält man eine Menge von reduzierender Substanz (etwa 2,5% als Glukose berechnet), die auch bei weiterer Reinigung konstant bleibt, jener des Lecithins der ersten Darstellung entspricht und auch innerhalb der Größenordnung liegt, die bei anderen ausgewaschenen Leguminosenlecithinen erhalten worden ist. Man kann also als sichergestellt betrachten, daß das in der beschriebenen Weise dargestellte «Gesamtlecithin» der Bohnensamen rund 2½% «Zucker» chemisch gebunden enthält. Die ausgewaschene ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther zum größten Teil abdestilliert und in einer Probe der Rückstand nach der Trocknung auf P-, N- und «Zucker»-Gehalt geprüft. Dieser Rückstand kann als «der bei der Extraktion mit warmem Alkohol in Lösung gegangene Anteil des Rohfetts» bezeichnet werden. Er besteht zur größeren Hälfte aus den Bestandteilen des «Gesamtlecithins».

1.	0,8868 g	Substanz	gaben	0,0586 g	$Mg_2P_2O_7$	=	1,84%	P
2.	0,8889	»	»	0,0585	»	=	1,83%	P
1.	0,8127	»	»	0,0047	» N	=	0,58%	N
2.	0,8094	»	»	0,0049	» N	=	0,60%	N

0,9050 g Substanz wurden 7 Stunden mit 5%iger Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wurde auf 100 ccm

gebracht. Je 20 ccm = 0,1810 g Substanz gaben (nach Bertrand:)¹⁾

1. 0,6 ccm KMnO_4	} Mittel 0,633 ccm KMnO_4 .
2. 0,7 » »	
3. 0,6 » »	

1 ccm KMnO_4 entsprach 9,83 mg Cu.

0,633 ccm daher 6,22 mg Cu = 3,05 mg Glukose oder 1,68% Glukose (oder als Galaktose = 1,77%).

Die Hauptmenge der vom Äther größtenteils befreiten Lösung wurde mit Aceton unter Zusatz von alkoholischer Magnesiumchloridlösung (nach einem Vorschlag von Nerking²⁾) ausgefällt und die plastische Fällung mit stets neuen Mengen Aceton durchgerührt. Eine zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe dieser Fällung gab:

1. 0,6647 g Substanz gaben	0,0779 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 3,27% P
2. 0,7863 » » »	0,0924 » »	= 3,27% P
1. 0,7817 » » »	0,00738 » N	= 0,94% N
2. 0,3018 » » »	0,00314 » N	= 1,04% N

0,6100 g Substanz wurden mit Schwefelsäure hydrolysiert, das Filtrat auf 100 ccm gebracht. Je 20 ccm = 0,1220 g Substanz gaben (nach Bertrand):

1. 0,60 ccm KMnO_4	} Mittel = 0,61 ccm KMnO_4 = 6,0 mg Cu
2. 0,62 » »	

Entsprechend 2,44% Glukose (oder 2,57% Galaktose).

Zu weiterer Reinigung wurde eine Probe der mit Aceton erhaltenen Fällung wieder in Äther gelöst und noch einmal mit Aceton gefällt. Eine andere Probe wurde aus ätherischer Lösung mit 95%igem Alkohol gefällt. Die getrockneten Präparate gaben:

¹⁾ Siehe Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch der physiol.- und pathol.-chem. Analyse, 8. Aufl., S. 658. (Es wird die Menge des gebildeten Kupferoxyduls dadurch bestimmt, daß man es mit einer Lösung von Ferrisulfat in Schwefelsäure behandelt und die Menge des gebildeten Ferrosulfats mit einer eingestellten Permanganatlösung titrimetrisch ermittelt.)

²⁾ Nerking, Biochem. Zeitschr., Bd. 23, S. 262 (1909).

Acetonfällung:

- | | | | | | |
|----|-------------------|-------|-----------------------|---|---------|
| 1. | 0,6545 g Substanz | gaben | 0,0843 g $Mg_2P_2O_7$ | = | 3,58% P |
| 2. | 0,3587 » | » | 0,0443 » | = | 3,43% P |
| 1. | 0,8555 » | » | 0,00795 » N | = | 0,93% N |
| 2. | 0,9732 » | » | 0,00853 » N | = | 0,99% N |

0,3812 g Substanz mit Schwefelsäure hydrolysiert, das Filtrat auf 100 ccm gebracht. Je 20 ccm = 0,0762 g gaben:

- | | | | | | |
|----|------------------|---|------------------|-----------------|------------|
| 1. | 0,4 ccm $KMnO_4$ | } | 0,4 ccm $KMnO_4$ | = | 3,85 mg Cu |
| 2. | 0,4 » | | = | 1,9 mg Glukose. | |

Entsprechend 2,49% Glukose oder 2,63% Galaktose.

Die Äther und Aceton enthaltende Mutterlauge enthält nicht etwa nur «acetonlösliche Phosphatide». Durch Abdunsten der Lösungsmittel, Aufnehmen mit wenig Äther kann man vielmehr mittels Aceton oder Alkohol noch beträchtliche Mengen «Lecithin» gewinnen, welches einmal isoliert, selbst in heißem Aceton wenig löslich ist.¹⁾

Alkoholfällung:

- | | | | | | |
|----|-------------------|-------------------|---|--|-----------------------|
| 1. | 0,5704 g Substanz | gaben | 0,0671 g $Mg_2P_2O_7$ | = | 3,28% P |
| 2. | 0,4956 » | » | wurden nach der Veraschung mit Salpetersodagemisch und Auflösen in Essigsäure mit einer eingestellten Uranyl-Acetatlösung mit Cochenilletinktur und Ferrocyankalium als Indikatoren titriert. ²⁾ | 1 ccm der Uranlösung zeigte 0,00212 g P an. Es wurden 7,9 ccm Uranlösung gebraucht, entsprechend | 0,01675 g P = 3,38% P |
| N: | 1. | 0,5558 g Substanz | gaben | 0,00461 » N | = 0,83% N |
| | 2. | 0,3089 g | » | 0,00285 » N | = 0,90% N |

0,6960 g Substanz mit Schwefelsäure hydrolysiert. Filtrat auf 100 ccm. Je 20 ccm = 0,1392 g gaben:

¹⁾ Vlad. Njegovan (l. c.) nennt eines seiner Präparate (8), eine eingedunstete Mutterlauge aus einer Fällung einer ätherischen Phosphatidlösung mit Aceton, ein Präparat, welches 1,75% P und 2,84% N enthält, «ein flüssiges, in Aceton lösliches Phosphatid». Solche Präparate, welche «Lecithine» enthalten, aber durch den Gehalt an anderen Bestandteilen des Rohfetts acetonlöslich sind, sollte man nicht in dieser Weise benennen.

²⁾ Siehe Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch der physiol.- und pathol.-chem. Analyse, 8. Aufl., S. 574.

A. Vožárik, Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 433 (1912). — Diese Phosphorbestimmungsmethode habe ich später nicht mehr angewandt.

1. 0,7 ccm KMnO_4 } Mittel 0,75 ccm KMnO_4 : 7,38 mg Cu =
 2. 0,8 „ „ „ } 3,62 mg Glukose.

Entsprechend 2,60% Glukose oder 2,76% Galaktose.

Die Mutterlauge der Alkoholfällung hinterließ nach Abdunsten der Lösungsmittel einen Rückstand, der nicht in Aceton, wohl aber in Alkohol löslich war. Hinsichtlich der Löslichkeit in Alkohol ist also ein Unterschied in den beiden Fraktionen zu konstatieren. Doch wurde auch der im Alkohol lösliche Anteil nach längerem Stehen immer weniger löslich. Jedenfalls erschwert diese Eigenschaft die Verwendung von Alkohol zur Trennung der einzelnen Bestandteile des Gesamtlecithins. Schon E. Schulze und Likiernik (l. c.) fanden einen Teil des Lecithins aus Leguminosensamen in Alkohol schwer löslich.

Ich löste nach diesen Vorprüfungen die ganze Ausbeute des einmal mit Aceton gefällten Lecithins in Äther und fällte mit Alkohol, so lange noch eine Ausscheidung zu bemerken war. Es wurde nun sowohl die Fällung als auch der im Alkohol gelöste Anteil, dessen Menge gering gegenüber der Menge des gefällten war, analysiert. Beide Teile differierten nur wenig im Phosphor- und Zuckergehalt, dagegen war der Stickstoffgehalt des im Alkohol gelöst gebliebenen etwas höher, aber auch nur so groß, wie jener des Präparats aus der ersten Darstellung.

Alkoholfällung. (Hauptmenge):

- | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|-------|---------|-----------------------------------|---|-------|---|
| 1. | 0,6950 g | Substanz | gaben | 0,0811 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | = | 3,25% | P |
| 2. | 0,7380 | „ | „ | 0,0802 | „ | = | 3,03% | P |
| 3. | 1,0600 | „ | „ | 0,1233 | „ | = | 3,24% | P |
| 1. | 0,6635 | „ | „ | 0,00550 | g N | = | 0,83% | N |
| 2. | 0,7510 | „ | „ | 0,00619 | „ N | = | 0,83% | N |

1,8590 g Substanz wurden mit 45 ccm $n/1$ -Salzsäure 8 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das Filtrat wurde auf 100 ccm gebracht. Je 20 ccm = 0,3718 g gaben:

1. 1,9 ccm KMnO_4 } Mittel 2,0 ccm KMnO_4 = 19,6 mg Cu =
 2. 2,1 „ „ „ } 9,6 mg Glukose.

Entsprechend 2,58% Glukose oder 2,73% Galaktose.
 Der Rückstand der Fettsäuren enthielt 0,0046 g N = 0,25% N.

1,8930 g Substanz wurden mit 45 ccm $\frac{n}{1}$ -Salzsäure 16 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das Filtrat wurde auf 100 ccm gebracht. Je 20 ccm = 0,3786 g gaben:

1. 1,9 ccm KMnO_4	} Mittel 1,88 ccm KMnO_4 = 18,48 mg Cu = 9,06 mg Glukose.
2. 1,85 „ „	
3. 1,9 „ „	

Entsprechend 2,40% Glukose oder 2,53% Galaktose. Der Rückstand der Fettsäuren enthielt 0,00416 g N = 0,22% N.

In einer weiteren Probe wurde untersucht, wie sich die reduzierende Substanz bei der Spaltung mit Baryt verhält.

4,2333 g Substanz wurden mit einer warm gesättigten Lösung von reinem Baryt eine Stunde gekocht. Dann wurde die Lösung abgossen, der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht. Sowohl der Rückstand der Baryumverbindungen wie das Filtrat derselben wurde durch Kochen mit verdünnter Säure hydrolysiert. Die Baryumverbindungen enthielten 31,3 mg Zucker (als Glukose berechnet). Das Filtrat dagegen 81,7 mg. Im ganzen sind also 113 mg Glukose wiedergefunden worden, entsprechend 2,67% Glukose. Die reduzierende Substanz ist also nach der Barytspaltung wiedergefunden worden, und zwar größtenteils im Filtrate von den Baryumverbindungen. (Dieses Filtrat reduziert die Fehlingsche Lösung erst nach Hydrolyse mit Säuren.)

Der im Alkohol gelöst gebliebene Anteil gab nach dem Trocknen:

1. 0,9221 g Substanz gaben	0,1034 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 3,12% P
2. 0,9240 „ „	0,10195 „ „	= 3,07% P
1. 0,8845 „ „	0,01136 „ N	= 1,28% N
2. 0,9307 „ „	0,01152 „ N	= 1,24% N

4,6190 g Substanz wurden mit 150 ccm 5% iger Schwefelsäure 8 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das Filtrat wurde auf 200 ccm gebracht. Je 20 ccm = 0,4619 g gaben:

1. 2,15 ccm KMnO_4	} Mittel 2,15 ccm KMnO_4 = 21,13 mg Cu = 10,35 mg Glukose.
2. 2,15 „ „	

Entsprechend 2,24% Glukose oder 2,37% Galaktose.

0,9460 g Substanz wurden mit 5%iger Schwefelsäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Rückstand der Fettsäuren enthielt 0,0032 g N = 0,34% N.

Das Filtrat wurde in zwei Hälften geteilt. Die eine gab 0,0044 g N, die andere 0,0046 g N, zusammen also 0,0090 g N = 0,95% N.

$0,34\% + 0,95\% = 1,29\%$ N. Die direkte Bestimmung gab im Mittel 1,26% N.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der gefundenen Mittelwerte.

	Roh- lecithin fett- haltig	Nach der 1. Fällung mit Aceton	Eine Probe zum 2. Male mit Aceton gefällt	Eine Probe des mit Aceton gereinigten, mit Alkohol gefällt	Haupt- menge (mit Aceton gereinigt) mit Alkohol gefällt	Im Alkohol gelöster Anteil
P	1,84	3,27	3,51	3,33	3,17	3,10
N	0,59	0,99	0,96	0,87	0,83	1,26
Reduzierende Substanz als Glukose .	1,68	2,44	2,49	2,60	2,58	2,24
als Galaktose	1,77	2,57	2,63	2,76	2,73	2,37

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß der gewünschte Reinheitsgrad schon bei der ersten Behandlung mit Aceton erreicht worden ist.

Der weitaus größte Teil war in Alkohol unlöslich. Nach S. Fränkel¹⁾ soll man in Alkohol unlösliche, lecithinähnliche Lipoide als Kephaleine bezeichnen. Vom Kephalin Thudichums, Kochs, Fränkels und Neubauers, sowie anderer Autoren weicht obiges Präparat aber noch in mehreren Punkten ab, insbesondere in seinem geringen Stickstoffgehalt und seinem Gehalt an reduzierender Substanz. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß unsere Präparate mit dem Alter an Löslichkeit in Alkohol einbüßen. Vielleicht beruht dies auf einer Oxydation ungesättigter Fettsäureradikale.

¹⁾ S. Fränkel, Ergebnisse der Physiologie, Bd. 8, S. 212 (1909).

Euler und Nordenson (l. c.) bemerken, daß die Löslichkeit des Lecithins in Alkohol gegenüber der Unlöslichkeit von Diaminophosphatiden bei pflanzenchemischen Arbeiten noch wenig ausgiebig zur Trennung dieser beiden benutzt worden ist.

Es mag der Hinweis nicht ohne Interesse sein, daß die Überschätzung der Löslichkeit des pflanzlichen Lecithins in Alkohol vielleicht eines der Hauptmomente gewesen ist, die F. Hoppe-Seyler¹⁾ zu der Anschauung geführt haben, daß Chlorophyllan «eine Verbindung mit Lecithin oder selbst ein Lecithin» sei.

Von dem mit Aceton gereinigten, dann aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällten Präparat wurden 100 g (trocken) der Hydrolyse unterworfen. Sie wurden mit einem Liter 1%iger Schwefelsäure erst längere Zeit am Wasserbade, dann 6 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden mit warmem Wasser wiederholt ausgewaschen, dann in Äther aufgenommen. Dabei blieb ein Teil in Form eines unlöslichen harzigen Zersetzungsproduktes zurück. Aus der Stickstoffbestimmung eines aliquoten Teils berechnete sich die Menge des in den Fettsäuren zurückgebliebenen Stickstoffs auf 0,1308 g = 0,13% N. (Die Bestimmung so geringer Stickstoffmengen in Gegenwart großer Mengen Fettsäuren kann freilich nicht mit der hier wünschenswerten Genauigkeit ausgeführt werden.) Die Fettsäuren schlossen auch 0,123 g P, d. i. 3,8% des Gesamtphosphors ein.

Das Filtrat von den Fettsäuren und die damit vereinigten Waschwasser wurden auf 250 ccm gebracht und mit konzentrierter Phosphorwolframsäure gefällt. Die aufgearbeitete Fällung enthielt 0,364 g N, entsprechend bloß 44% des Gesamtstickstoffs. Durch Reinigung über das Quecksilberdoppelsalz konnte in langen Nadeln krystallisierendes, salzsaures Cholin erhalten werden. Eine Probe desselben gab mit Goldchlorid gefällt Golddoppelsalze, die bis in die, aus den letzten Mutterlaugen erhaltenen Krystallisationen gut stimmende Goldwerte gaben:

¹⁾ F. Hoppe-Seyler, Diese Zeitschrift, Bd. 5, S. 75 (1881).

1. 0,3382 g Substanz gaben 0,1501 g Au = **44,40** Au
2. 0,2397 » » » 0,1062 » » = **44,30** »
3. 0,2405 » » » 0,1065 » » = **44,30** »

Andere Basen konnten aus der Phosphorwolframfällung nicht isoliert werden.

Das Filtrat von der Phosphorwolframsäurefällung wurde mit Baryt von den anorganischen Säuren befreit. Die aufgearbeitete Lösung enthielt noch 0,187 g N und 1,576 g P, entsprechend 50% des Gesamtphosphors. Durch Fällung mit Alkohol wurde das Baryumsalz der Glycerinphosphorsäure abgeschieden. Das Filtrat davon sollte außer Glycerin und reduzierender Substanz auch Basen (Aminoäthylalkohol) enthalten. Es gelang aber trotz vieler Mühe nicht, die vermuteten Verbindungen zu trennen und zu identifizieren.

Das Baryumsalz der Glycerinphosphorsäure wurde noch einmal aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt. Es enthielt dann nach dem Trocknen noch 0,1% N. Es wurde dann ein drittes Mal durch Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Beim Trocknen tritt stets wieder Verfärbung ein.
