

Über die Alkoholyse des Lecithins.

Von
Adolf Rollett.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 12. Juli 1909.)

In der Literatur und den Lehrbüchern ist die Annahme verbreitet, daß die Spaltung des Lecithins in saurer Lösung nur schwierig erfolgt. MacLean¹⁾ widerlegt diese Anschauung und gibt der sauren Spaltung zum Zweck der Cholingewinnung vor der alkalischen sogar den Vorzug.

Bei vorliegender Untersuchung, die auf Anregung von Herrn Professor Thierfelder ausgeführt wurde, handelte es sich um die Isolierung der Fettsäuren, die womöglich als Ester durch fraktionierte Destillation getrennt werden sollten.

Nun ist es von der Fettchemie her eine bekannte Tatsache, daß sich Fette durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure in Methylester der entsprechenden Fettsäuren umwandeln lassen. Diese Reaktion wurde zuerst von Rochleder²⁾ zum Zwecke der Glyceringewinnung angewandt. Dann betonte Berthelot³⁾ ihren allgemeinen Charakter. Haller⁴⁾ endlich hat vor relativ kurzer Zeit diese Reaktion zum Studium der Fette und Öle benutzt.

Bei den Ölen, die stark ungesättigte Säuren enthalten, stößt die Reaktion insofern auf Schwierigkeiten, als das Produkt zum Teil verharzt und die resultierende teerartige Masse wenig zu weiteren Untersuchungen einläßt. Haller⁵⁾ sucht diesem Übelstande durch Anwendung eines Lösungsmittels abzuhelpfen — er schlägt Äther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff vor.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LIX, S. 223, 1909.

²⁾ Liebigs Ann., Bd. LIX, S. 260, 1846.

³⁾ Ann. de chimie et physique, III^e série, Bd. XLI, S. 311, 1854.

⁴⁾ Comptes rendus, Bd. CXLIII, S. 657, 1906; Haller und Jous-souffian, Bd. CXLIII, S. 803.

⁵⁾ Comptes rendus, Bd. CXLIV, S. 462, 1907.

Es gelang ihm sogar — bei Anwendung von Äther — zwei neue Säuren, Stearin- und Arachinsäure, im Leinöl aufzufinden.¹⁾

Diese Umesterung — Haller schlägt die Bezeichnung «Alkoholyse» vor — läßt sich aber leicht auch ohne Anwendung von Lösungsmitteln ausführen; man braucht nur dem Gemisch von Öl und methylalkoholischer Salzsäure etwas Zinn oder Zink zusetzen. Der naszierende Wasserstoff verhindert eine Anlagerung von Halogen an die ungesättigten Säuren. Eine weitere Reduktion derselben — etwa bis zur Stearinsäure — ist nicht zu befürchten, da ja nach Hazura²⁾ die Linolsäure durch Reduktion ihres Tetrabromids mit Zinn und alkoholischer Salzsäure dargestellt wird. Dasselbe — Beständigkeit gegen naszierenden Wasserstoff — gilt auch für die andern ungesättigten Fettsäuren.

Es ist selbstverständlich, daß man mit Hilfe des beschriebenen Kunstgriffes auch mit Leichtigkeit verschiedene leicht oxydable Säuren verestern kann. Dies wurde mit bestem Erfolge an den durch Verseifung von Leinöl erhaltenen Fettsäuren versucht. Wegen der Details der Methodik verweise ich auf den experimentellen Teil.

Nach diesen Vorversuchen konnte die Alkoholyse des Lecithins in Angriff genommen werden. Zur Verwendung gelangten verschiedene Fraktionen von Eigelblecithin. Sie wurden mit Zinn und methylalkoholischer Salzsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, die entstandenen Ester mit Petroläther ausgeschüttelt und im Vakuum destilliert. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, wurden auf diese Art die Ester in einer Ausbeute bis zu 92,6 % erhalten, berechnet auf die bekannte Formel des Distearyllecithins.

Die Untersuchung der Ester und insbesondere der Nachweis der verschiedenen Fettsäuren in dem Gemisch ist zu keinem Abschluß gekommen. Dies muß den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden. Doch möchte ich jetzt schon auf ein ziemlich bemerkenswertes Ergebnis hinweisen.

Von den verwendeten Lecithinen wurde stets, ebenso wie von den erhaltenen Estern, die Jödzahl bestimmt. Der

¹⁾ Comptes rendus, Bd. CXLVI, S. 257, 1908.

²⁾ Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII, S. 147, 1887.

absolute Wert der Jodzahl war begreiflicherweise bei den Estern stets höher als bei den entsprechenden Lecithinfraktionen. Setzt man im Lecithin die Jodzahl willkürlich = 100, so berechnet sich unter der Annahme, daß die Doppelbindungen nur in den Säureresten vorkommen, beim Distearyllecithin für die Ester eine Jodzahl von 135,4. Ist das Molekulargewicht der Fettsäuren geringer als das der Stearinsäure, so muß die Jodzahl noch mehr ansteigen und z. B. bei Säuren vom Molekulargewicht der Palmitinsäure 139 erreichen.

Ist das Lecithin unrein oder teilweise oxydiert, so muß das Ansteigen der Jodzahl noch größer werden.

Dies wurde auch bei manchen Fraktionen beobachtet: bei Versuch I, bei dem ein ziemlich unreines, dunkel gefärbtes Präparat zur Verwendung kam, war das Verhältnis der Jodzahlen sogar 100 : 165. Bei andern Fraktionen jedoch, und gerade bei der besonders reinen Fraktion II, betrug das Ansteigen der Jodzahl nur 100 : 125,7.

Diese Tatsache läßt sich schwer anders deuten, als durch die Annahme, daß im Lecithinmolekül außer den Fettsäuren noch eine andere Quelle der Jodaddition vorhanden ist. Man könnte an die Base denken, die die Versuche von MacLean¹⁾ neben dem Cholin vermuten lassen. Es wäre gewiß von Interesse gewesen, diesbezügliche Versuche anzustellen. Da es mir indes aus äußeren Gründen nicht möglich war, die Untersuchung fortzuführen, muß ich mich auf diesen kurzen Hinweis beschränken.

Experimenteller Teil.

Leinölester aus Leinöl.

30 g Kahlbaumsches Leinöl von der Jodzahl 185,0 wurden mit 300 ccm 2-n-methylalkoholischer Salzsäure und ca. 50 g granulierten Zinns 6 Stunden am Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Das Öl, das zuerst unter der Alkoholösung sich befand, stieg gegen Ende an die Oberfläche. Eine Dunkelfärbung fand nicht statt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt vom überschüssigen Zinn abgegossen,

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LIX, S. 223, 1909.

mit Petroläther zweimal ausgeschüttelt; der Petrolätherauszug zweimal mit Wasser geschüttelt (zur Entfernung von Alkohol), dann mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Petroläthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ester gingen bei 20 mm zwischen 216° und 236° über und bildeten ein wasserhelles Öl, während ein geringer dunkler Rückstand zurückblieb. Die Ausbeute betrug $265 \text{ g} = 88,3 \%$. Die Jodzahl des Destillates wurde wieder zu 185,0 gefunden.

Veresterung von Leinölsäure.

24 g Kahlbaumsche «Leinölsäure»¹⁾ von der Jodzahl 178,3 wurden mit 200 ccm 2-n-methylalkoholischer Salzsäure und ca. 50 g Zink 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die weitere Verarbeitung gestaltete sich genau wie oben. Der Verdampfungsrückstand war hell bernsteingelb gefärbt und ergab bei der Destillation wieder ein wasserhelles Öl. Der Siedepunkt lag bei 14/15 mm zwischen 213° und 222° . Die Ausbeute betrug $22 \text{ g} = 87,3 \%$. Die Jodzahl betrug 174,1. Aus der Jodzahl der angewandten Säuren würde sich 169,8 berechnen.

Bei der Titration erwies sich der Ester als säurefrei.

Alkoholyse von Lecithin.

Von den zahlreichen angestellten Versuchen will ich drei typische herausgreifen, welche das verschieden hohe Ansteigen der Jodzahlen illustrieren.

1. Versuch. Zur Verwendung gelangte ein Lecithin von ziemlich tiefbrauner Farbe, es war ein älteres wenig reines Präparat von der Jodzahl 27,6 (Wijs); der Versuch sollte als Vorversuch dienen.

20,5 g von diesem Präparat wurden mit 105 ccm 2,5-n-methylalkoholischer Salzsäure und ca. 30 g Zinn 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung bzw. Suspension, die anfangs fast teerartig gefärbt war, wurde mit der Zeit ziemlich

¹⁾ Zu anderen Versuchen wurde eine aus Kahlbaumschem Leinöl durch Verseifen gewonnene Säure genommen. Diese war dunkler gefärbt als die Kahlbaumsche «Leinölsäure», hatte aber eine weit höhere Jodzahl. Sonst gestaltete sich der Versuch ähnlich.

hell. Die oben aufschwimmenden Ester wurden nach dem Abkühlen mit Petroläther ausgeschüttelt, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, verdunstet und im Vakuum destilliert. Die Substanz ging bei 21 mm zwischen 205 und 235° über, unter Zurücklassung eines geringen teerartigen Rückstandes. Erhalten wurden 10,7 g = 70,7%. Die Jodzahl (Wijs) wurde zu 45,6 gefunden. Das Verhältnis der Jodzahlen betrug also 100 : 165 statt berechnet 100 : 135,4.

2. Versuch. 10,8 g hellgelbes, wie Colophonium pulverisierbares Lecithin, von der Jodzahl 69 (Hübl) wurde genau in derselben Weise behandelt, nur wurde statt des Zinns ca. 30 g granuliertes Zink genommen. Der Siedepunkt der Ester betrug bei 32 mm 218—250°. Erhalten wurden 7,3 g = 91,5%. Die Jodzahl (Hübl) wurde zu 86,7 gefunden. Das Verhältnis der Jodzahlen betrug also 100 : 125,7, statt 100 : 135,4.

3. Versuch. 45 g Lecithin von der Jodzahl 62,5 (Wijs) wurde in 20 ccm Methylalkohol gelöst, nach 24 Stunden von einem geringen Bodensatz abfiltriert; es wurde noch 250 ccm 5-n-methylalkoholischer Salzsäure und etwas Zink zugefügt und 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie gewöhnlich.

Es wurden 30,7 g destillierte Ester erhalten, die bei 21 mm zwischen 205 und 245° siedeten, die Hauptmenge ging bei 215/226° über. Die Ausbeute betrug 92,4%; die Jodzahl (Wijs) wurde zu 85,4 gefunden. Das Verhältnis der Jodzahlen (100 : 136,7) kam in diesem Falle dem theoretischen (100 : 135,4) recht nahe.

Während also das unreine Material von Versuch 1 die erwartete hohe Steigerung und das reine Produkt von Versuch 3 die nahezu theoretische Zunahme der Jodzahl zeigte, nahm letztere bei Versuch 2 und ebenso bei mehreren anderen, mit reinem Material angestellten Versuchen zwar ihrem absoluten Werte nach zu, aber in geringerem Maße, als die bekannte Lecithinformel erheischt.
