

## 8. E. Schulze und A. Likiernik: Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu den in den Pflanzen in grosser Verbreitung vorkommenden Stoffen rechnet man bekanntlich auch das Lecithin. Man stützt sich dabei auf die Wahrnehmung, dass die Aetherextracte aus vielen Pflanzentheilen nicht nur phosphorhaltig sind, sondern auch bei der Verseifung Cholin und andere Spaltungsproducte des Lecithins liefern <sup>1)</sup>. Eine Isolirung des pflanzlichen Lecithins ist aber, so weit Angaben vorliegen, bisher noch nicht erfolgt. Was für Schwierigkeiten es sind, welche der Lösung dieser Aufgabe entgegenstehen, ist leicht ersichtlich. Das Lecithin findet sich in den ätherischen Pflanzenextracten neben Glyceriden, wachsartigen Stoffen, Cholesterin u. s. w. vor und man besitzt zur Zeit kein Mittel, es aus einem solchen Gemenge zu isoliren.

Ein Weg zur Darstellung des pflanzlichen Lecithins eröffnete sich durch die schon vor längerer Zeit von dem Einen von uns <sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, dass bei erschöpfender Behandlung fein gepulverter Pflanzensamen mit Aether das Lecithin nur zum Theil in Lösung geht, dass aber der ungelöst gebliebene Rest sich durch heissen Weingeist leicht ausziehen lässt — eine Beobachtung, welche übrigens mit den an manchen thierischen Objecten gemachten Wahrnehmungen in Einklang steht und sich wohl am leichtesten durch die Annahme erklärt, dass ein Theil des Lecithins in einer beim Kochen mit Weingeist sich zersetzenden lockeren Verbindung mit einem anderen Körper vorhanden ist <sup>3)</sup>. Wenn man die in der beschriebenen Weise gewonnene Lösung eindunstet und den Verdampfungsrückstand mit Aether behandelt, so wird das Lecithin von letzterem aufgenommen. Die so erhaltene Lösung schliesst weder Glyceride noch wachsartige Substanzen, noch Cholesterin ein, da diese Stoffe durch die Behandlung der feingepulverten Samen mit Aether entfernt wurden; sie ent-

<sup>1)</sup> Wie insbesondere durch Hoppe-Seyler, Tübinger medicinisch-chemische Untersuchungen I, 141, 215 und 219, nachgewiesen wurde. Vergl. auch Jacobson, über einige Pflanzenfette, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 13, 32.

<sup>2)</sup> Vergl. die Abhandlung von E. Schulze und E. Steiger über den Lecithingehalt der Pflanzensamen, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 13, 365.

<sup>3)</sup> So fand z. B. Hoppe-Seyler, dass die rothen Blutkörperchen, nachdem sie zuvor mit Aether erschöpfend extrahirt wurden, an Weingeist noch Lecithin abgeben (m. vergl. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 14, 442). Aehnliches gilt auch für den Eidotter. Hoppe-Seyler (Handbuch d. physiolog. Chem. 781) nimmt an, dass im Eidotter das Lecithin in einer lockeren Verbindung mit Vitellin sich vorfindet.

hält aber andere Verunreinigungen, wie daraus hervor geht, dass der beim Eindunsten dieser Lösung bleibende Rückstand im Phosphorgehalte beträchtlich hinter dem Lecithin zurückbleibt. Diese Verunreinigungen liessen sich aber durch Schütteln der ätherischen Lösungen mit Wasser entfernen. Dabei war jedoch eine Schwierigkeit zu überwinden. Beim Schütteln jener Lösungen mit Wasser bildeten sich nämlich Emulsionen, welche sich auch bei langem Stehen nur sehr unvollständig und in manchen Fällen gar nicht trennten. Es zeigte sich aber, dass eine Trennung dieser Emulsionen bewirkt werden konnte, indem man denselben Kochsalzkrystalle zufügte und dann kräftig durchschüttelte. Es bildeten sich nun klare Lecithinlösungen, welche sich ohne Schwierigkeit von den wässrigen Schichten trennen liessen.

Das Verfahren zur Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen (Wicken und Lupinen) gestaltete sich demnach folgendermaassen: Die auf's Feinste gepulverten Samen wurden mit Aether extrahirt, bis letzterer nur noch minimale Substanzmengen in Lösung brachte; dann extrahirten wir sie bei circa 60° mit Weingeist<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Extracte wurden in offenen Schalen bei 40—50° eingedunstet, die Verdampfungsrückstände mit kaltem Aether behandelt. Die vom Ungelösten abgossenen ätherischen Lösungen schüttelten wir so oft mit Wasser, bis letzteres nichts mehr aufnahm (die dabei sich bildenden Emulsionen trennten wir in der oben angegebenen Weise). Die auf diesem Wege gereinigten Lecithinlösungen wurden nun bei gelinder Wärme eingedunstet, die Verdampfungsrückstände bei 50° mit absolutem Alkohol behandelt<sup>2)</sup>. Die so gewonnene Lösung lieferte bei der Abkühlung in einer Kältemischung eine Ausscheidung, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit kaltem Weingeist gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Mutterlauge gab nach gelindem Eindunsten und darauf folgendem Abkühlen eine zweite Ausscheidung, welche ebenso wie die erste behandelt und dann mit dieser vereinigt wurde. Das so gewonnene Product zeigte die Eigenschaften des Lecithins. Es war gelblich gefärbt, löslich in Aether und warmem Weingeist, mit Wasser aufquellend, aber sich darin nicht lösend, zwischen den Fingern knetbar, beim Erhitzen

<sup>1)</sup> In einigen Versuchen wurde bei der Extraction ein wenig Alkali zugesetzt, um die in den Samen enthaltenen freien Säuren abzustumpfen.

<sup>2)</sup> Dabei blieb ein in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslicher Rückstand. Derselbe kann aber nur aus Lecithin bestanden haben; er stimmte im Phosphorgehalt mit diesem Stoff überein (gef. 3.91 pCt. P). Ob dieses Lecithin etwa durch die Natur des in ihm enthaltenen Fettsäureradicals schwer löslich in Alkohol gemacht wurde, oder ob andere Umstände seine Löslichkeit beeinflussten, vermögen wir zur Zeit nicht anzugeben. In Aether löste es sich auf.

unter Bräunung sich zersetzend. Krystallisirt vermochten wir es nicht zu erhalten<sup>1)</sup>. Die ätherisch-alkoholische Lösung gab auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher in Aether löslich war. Die Phosphorbestimmung, welche nach der von Hoppe-Seyler<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift ausgeführt wurde, gab für zwei Präparate folgende Zahlen:

I.	II.
P 3.67	3.69 pCt.

Zur Vergleichung sei angeführt, dass Diakonow<sup>3)</sup> im Lecithin aus Eidotter 3.62 pCt. Phosphor fand. Der Theorie nach soll Lecithin, je nachdem es das Radical der Oelsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure einschliesst, 3.86, 3.84 oder 4.12 pCt. Phosphor enthalten.

Es wurden auch noch Phosphorbestimmungen in den beim Verdunsten der in oben beschriebener Weise gereinigten ätherischen Lecithinlösungen bleibenden Trockenrückstand ausgeführt. Dabei wurden ebenfalls Zahlen erhalten, welche hinter dem theoretischen Phosphorgehalt des Lecithins nur wenig zurückbleiben (gef. 3.70 und 3.81 pCt. P.), was man als einen Beweis dafür betrachten kann, dass jene Lösungen neben Lecithin nur noch ganz unwesentliche Quantitäten anderer Substanzen enthielten.

Bei der Verseifung mittelst Barytwassers lieferte unser Product<sup>4)</sup> die gleichen Spaltungsproducte wie das thierische Lecithin, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und fette Säuren. Die Trennung derselben geschah nach dem von Hoppe-Seyler angegebenen Verfahren. Das Cholin wurde durch seine Reactionen, durch Darstellung des Platin- und Golddoppelsalzes und durch Platin- und Goldbestimmungen in diesen Salzen identificirt. Die Glycerinphosphorsäure, welche bei der Verseifung in Form eines Barytsalzes erhalten wurde, führten wir in das gut krystallisirende Zinksalz über; eine in letzterem ausgeführte Zinkbestimmung gab ein Resultat, welches der Formel  $Zn(C_3H_5PO_6)_2$  entsprach. Was die bei der Spaltung auftretenden fetten Säuren betrifft, so wurden sowohl feste Fettsäuren als Oelsäure erhalten. Daraus geht hervor, dass das von uns gewonnene Product ein Gemenge mehrerer Lecithine war<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Auch Diakonow (Tübinger medicinisch-chemische Untersuchungen II, 221) vermochte das Lecithin nicht in Krystallform überzuführen; dagegen ist es Hoppe-Seyler gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten.

<sup>2)</sup> Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 5. Aufl., 168.

<sup>3)</sup> Vergl. Gmelin's Handbuch der Chem. 7, 2315.

<sup>4)</sup> Es sei bemerkt, dass für diesen Versuch der Gesamtrückstand einer gereinigten ätherischen Lecithinlösung verwendet wurde.

<sup>5)</sup> Auch im Eidotter finden sich nach den darüber vorliegenden Angaben mehrere Lecithine neben einander vor.

Wir sind in unserer Untersuchung also zu dem Resultat gelangt, dass man aus Pflanzensamen eine Substanz abscheiden kann, welche in den wesentlichen Eigenschaften mit dem aus dem Thierkörper gewonnenen Lecithin übereinstimmt und die gleichen Zersetzungsproducte liefert, wie dieses. Der Beweis für das Vorhandensein von Lecithin im Pflanzenorganismus ist dadurch vervollständigt worden.

Die Thatsache, dass bei Behandlung fein gepulverter Pflanzensamen das Lecithin nur theilweise, und zwar aus verschiedenen Mustern der gleichen Samensorte in sehr ungleichem Grade, in Lösung geht, ist bei der quantitativen Bestimmung des Fettgehaltes der Pflanzensamen zu beachten. Bei Ausführung dieser Bestimmung extrahirt man bekanntlich die Pflanzensamen mit Aether, dunstet den Extract ein und wiegt den Rückstand. Dieser Rückstand kann einen grösseren oder geringeren Theil des Lecithins enthalten. Der diesem Umstande entspringende Fehler wird freilich nur ein relativ geringer sein, wenn man es mit einem fettreichen Samen zu thun hat. Anders ist es bei Samen, welche, wie z. B. diejenigen der Wicke und Erbse, kaum 2 pCt. Aetherextract liefern, aber 1.2 — 1.3 pCt. Lecithin enthalten. Es wird das Gerathenste sein, im Aetherextract eine Phosphorbestimmung auszuführen, aus dem Resultat derselben den Lecithingehalt des Aetherextractes zu berechnen und sodann in Abzug zu bringen, so dass demnach der Aetherextract lecithinfrei in Rechnung gestellt wird.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 9. A. Angeli und G. Ciamician: Ueber die Oxydationsproducte gebromter Thiophene.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ciamician und Zanetti<sup>1)</sup> haben vor Kurzem gezeigt, dass die Pyrrole durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung in die Dioxime der entsprechenden  $\gamma$ -Diketone verwandelt werden. Dabei hat sich ergeben, dass der Pyrrolring bei den verschiedenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1787.