

Auch aus dem Bromid konnte das Halogen durch alkoholische Natronlauge und Zinkstaub, sowie durch Einwirkung von Natrium und kochendem Alkohol nicht entfernt werden.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

420. Peter Bergell: Darstellung des Lecithins.

[Aus der Medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Platindoppelsalz des salzsauren Lecithins wurde von Strecker¹⁾ zuerst beschrieben und zur Darstellung des Lecithins aus Eidotter benutzt. Diaconow²⁾ erhielt ziemlich reines Lecithin durch ein Kälteverfahren, das er auf den alkoholischen Auszug der mit Aether vorbehandelten Eidotter anwandte. Unter Anwendung eines Kälteverfahrens und einer Spaltung des Cadmiumdoppelsalzes durch Ammoniumcarbonat gelingt es, reines unzersetzt Lecithin in guter Ausbeute aus Eidotter in folgender Weise zu isoliren.

Je 150 Eidotter = ca. 2.2 kg werden mechanisch vom Eiweiss getrennt und mit 10 L 96-procentigem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade extrahirt. Man lässt langsam erkalten, kühlt auf 0° ab und fällt das Filtrat mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoholischer Lösung. Nach einigen Stunden wird abgegossen, der krystallinische, weisse Niederschlag abgesogen und mit 96-procentigem Alkohol nachgewaschen. Die lufttrockene Substanz wird mit Aether extrahirt und darauf mit der 8-fachen Menge 80-procentigen Alkohols am Rückflusskühler gesiedet und eine entsprechende Menge Ammoniumcarbonat (ca. 25 g) in concentrirter Lösung langsam eingetragen, bis die Reaction deutlich alkalisch und eine Probe des Filtrats cadmiumfrei ist. Es wird heiss filtrirt, langsam auf - 10° abgekühlt, nach einigen Stunden abgegossen und mit kaltem Alkohol decantirt. Das Ausgeschiedene wird in wenig Chloroform gelöst, mit Aceton (nach Altmann) gefällt, der weisse Niederschlag sofort abgesogen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die aus dieser Fraction erhaltene Ausbeute beträgt 60—70 g.

Der von dem durch Kälte ausgeschiedenen Lecithin abgegossene Alkohol wird abdestillirt, die wässrige Emulsion mit Chloroform geschüttelt und auf der Centrifuge getrennt, die Chloroformschicht noch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 77.

²⁾ Hoppe-Seyler, Medicinisch-chemische Untersuchungen, 1867 u. 1868.

mals mit Wasser gewaschen, abgetrennt, mit Aceton gefällt, filtrirt und getrocknet. Ausbeute = 20–30 g.

So erhaltene Präparate (aus 6 verschiedenen Darstellungen) ergaben bei der Analyse:

gewichtsanalytisch:

I.	0.332 g	= 0.0438	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 8.44	pCt. P ₂ O ₅
II.	0.830 »	= 0.1086	»	= 8.37	» »
III.	0.7006 »	= 0.0966	»	= 8.818	» »
IV.	0.6670 »	= 0.0915	»	= 8.775	» »

maassanalytisch:

V.	0.4272 g verbrauchen	8.7 ccm	Uranlösung	= 8.45	pCt. P ₂ O ₅
VI.	0.396 »	8.6 »	»	= 9.01	» »
V.	0.7156 »	14.4 »	»	= 8.42	» »
V.	0.7156 »	15.1 »	»	= 8.76	» »

Titer der Uranlösung: 1 ccm = 0.00415 g P₂O₅. Bei der N-Analyse nach Kjeldahl verbrauchen:

V.	0.6372 g	= 8.20 ccm	$\frac{1}{10}$ Normalsäure	= 1.80	pCt. N
V.	0.620 »	= 7.45 »	»	= 1.68	» »

Alle 6 Präparate sind vollständig cadmiumfrei.

Die äusseren Eigenschaften der Präparate sind im Allgemeinen die von Diaconow und Hoppe-Seyler beschriebenen. Jedoch gelingt es im Gegensatz zu Diaconow's Angaben, die hygroskopische Substanz zu pulvern und im evacuirten Gefäss in Pulverform aufzubewahren. Zersetzung der trocknen Substanz tritt erst beim Erhitzen über 100° ein. Bezüglich der mikroskopischen Myelinreaction ist zu erwähnen, dass dieselbe bei dem trocknen, feingepulverten Cadmiumdoppelsalz in charakteristischer Rosettenform eintritt.

Die Untersuchung auf Fettsäuren ergab die Anwesenheit aller drei Säuren, welche durch Löslichkeit und Schmelzpunkt der Bleisalze, Schmelzpunkte der freien Säuren, Analyse der Baryumsalze identificirt wurden. Die Menge der festen Säuren überwog die der Oelsäure im Verhältniss von 1.4:1.0. Bei Spaltung des Lecithins durch Barythydrat in alkoholischer Lösung, sowie durch die Fermente des Dünndarmsaftes wurde das Cholin als Spaltungsproduct durch Analyse und Krystallform des Platindoppelsalzes identificirt. 0.0514 g = 0.0160 Pt = 13.13 pCt. Pt. Zur Differentialdiagnose vom Neurin wurden 0.05 g der freien Base einem Meerschweinchen injicirt und erwiesen sich als ungiftig.

Der Rückstand des Aetherextractes vom Cadmiumchloridniederschlag enthielt noch 7.9 pCt. P₂O₅. Er wurde durch Ammoniumcarbonat in gleicher Weise vom Cadmium befreit und das Lecithin durch Kälte und Acetonfällung isolirt. Das erhaltene Präparat war mehr gelb gefärbt und hygroskopischer, enthielt 8.4 pCt P₂O₅ und ergab bei der Barytspaltung nur geringe Mengen fester Säuren neben viel Oelsäure. Ausbeute 20 g.

Ein Versuch, durch fractionirte Fällung des Cadmiumsalzes (aus 60 Eidottern) ein Lecithin zu erhalten, das nur Palmitinsäure oder Stearinsäure enthielt, misslang.

Bezüglich des Platindoppelsalzes ist im Gegensatz zu Strecker zu erwähnen, dass dasselbe, scharf getrocknet, seine Aetherlöslichkeit verliert, sich jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Aether sofort wieder löst. Das Cadmiumdoppelsalz ist, wie Strecker angiebt, inconstant zusammengesetzt. Das in der Kälte gefällte Salz nähert sich jedoch in seiner Zusammensetzung einer Verbindung zwischen einem Molekül Lecithin mit einem Molekül Cadmiumchlorid.

0.5465 g Sbst.: 0.069 g CdO = 12.626 pCt. Cd. — 0.677 g Sbst.: 0.0935 g CdO = 12.07 pCt. Cd. — 0.6005 g Sbst.: 0.0815 g CdO = 12.23 pCt. Cd. — 0.7170 g Sbst.: 0.104 g CdO = 12.67 pCt. Cd.

0.7008 g verbrauchen = 11.1 ccm Uranlösung = 6.581 pCt. P₂O₅.
0.556 » » = 9.9 » » = 7.24 » »

Bei der Spaltung des Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff (nach Strecker) ist eine theilweise Zersetzung des Lecithins nicht zu vermeiden. Den Carbonaten der fixen Alkalien ist das Ammoniumcarbonat vorzuziehen.

421. Paul Cohn und Armin Fischer: Ueber die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus *p*- und *o*-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Eine der wichtigsten Verwendungen des Formaldehyds zur Darstellung von Zwischenproducten in der Farbstoffsynthese ist bekanntlich seine Anwendung zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten; sie gründet sich auf dessen Fähigkeit, sich mit primären Aminen zu Anhydroformaldehydverbindungen zu condensiren, die sich durch Behandlung mit den Salzen primärer Amine in Diphenylmethanbasen umlagern und dann weiterhin durch gemeinsame Oxydation mit primären Aminen in Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt werden. Diese Reactionen liegen einer grossen Zahl Deutscher Reichspatente zu Grunde.

Von besonderem Interesse erschien uns das D. R.-P. No. 107718 der Höchster Farbwerke, welches es ermöglichen sollte, zu einer grossen Anzahl bisher unbekannter Diphenylmethanbasen zu gelangen.