

78. Friedrich Ritter: Zur Kenntnis des Hydro-lectithins.

(Eingegangen am 3. Februar 1914.)

Das Eigelb-Lecithin geht durch Hydrieren unter Verwendung kolloidaler Platinmetalle in ein vollkommen gesättigtes Produkt über, das sich von dem gewöhnlichen Lecithin insbesondere durch seine krystallinische Form unterscheidet. Das bisher dargestellte Hydro-lectithin ist aber keineswegs ein einheitlicher Körper; denn bei der Verseifung wurde regelmäßig ein Gemisch gesättigter Säuren erhalten¹⁾.

Später haben Paal und Oehme²⁾ diese Tatsache bestätigt, als sie ein von der Firma Merck bezogenes Lecithin mit kolloidalem Palladium reduzierten und das gewonnene Hydrierungsprodukt eingehend untersuchten. Man hätte annehmen sollen, daß unter Benutzung der krystallinischen Eigenschaften des Hydro-lectithins und seiner nicht ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse in Essigäther es hätte möglich sein sollen, auf dem Wege der fraktionierten Krystallisation zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Das ist aber nicht der Fall, vielmehr bedarf es eines umständlicheren Weges, der im Folgenden mitgeteilt werden soll.

Frisches Eigelb wurde bei mäßiger Wärme im schwachen Luftstrom vom Wasser befreit, mit Petroläther und Äther erschöpfend extrahiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Hierdurch wurden außer dem Eieröl, Cholesterin und nicht an Vitellin gebundenen Lecithin noch verschiedene Phosphatide³⁾, die gleichfalls im Eigelb vorkommen und dem gewöhnlichen Lecithin in vielen ihrer Eigenschaften gleichen, entfernt. Aus dem so vorbehandelten Lecithin-Albumin wurde das Lecithin durch Extraktion mit Methylalkohol gewonnen, die methylalkoholische Lösung im hohen Vakuum eingengt und dann mit Aceton gefällt. Letztere Operation wurde einige Male wiederholt.

Die klare, methylalkoholische Lösung wurde nun 3—4 Stunden in einer Kochsalz-Kältemischung abgekühlt, wodurch sich noch geringe Spuren eines in Methylalkohol schwerer löslichen Phosphatides abschieden, die durch eine Pukallsche Zelle von der klaren Lösung getrennt wurden. Bei allen diesen Operationen wurden Luft, Licht und Feuchtigkeit nach Möglichkeit ausgeschaltet, um eine teilweise Zersetzung des sehr empfindlichen reinen Lecithins zu vermeiden. Das Lecithin des sekundären Alkoholextraktes war für den ange-

¹⁾ D. R.-P. Nr. 256998 der J. D. Riedel A.-G. vom 8. 11. 11. C. 1913, I, 1155, 2172.

²⁾ B. 46, 1297 [1913].

³⁾ Stern-Thierfelder, H. 53, 370.

gebenen Zweck als Ausgangsmaterial besonders geeignet, da es reiner ist, als das Gesamt-Lecithin des Eigelbs. Eppler¹⁾ hat dieses Lecithin auf seine basischen Bestandteile untersucht und gefunden, daß ausschließlich Cholin am Aufbau des Moleküls beteiligt ist, während in den Phosphatiden des primären Ätherextraktes neben Cholin auch Äthanolamin nachgewiesen werden konnte.

Das so vorgereinigte Lecithin wurde nach bekannter Weise in Hydro-lecithin verwandelt. Das gewonnene Produkt wurde in Chloroform gelöst und durch Methylacetat gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und das Hydro-lecithin im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{44}H_{90}NPO_9$. Ber. C 65.37, H 11.23, P 3.84, N 1.74.

Gef. » 65.25, » 11.39, » 3.86, » 1.87.

Dieses Hydro-lecithin wurde durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure verseift, die abgeschiedenen Fettsäuren mehrmals mit Wasser nachgewaschen und in verdünnter Natronlauge gelöst. Die wäßrige Lösung der Natronseife wurde mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt und angesäuert, wodurch die Säure frei von Phosphor gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt der Rohsäure lag bei etwa 65°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz die Säure bei 69° und gab mit reiner Stearinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung. In den Mutterlaugen konnte außer Stearinsäure keine andre Säure nachgewiesen werden.

Die Analyse der bei 69° schmelzenden Säure gab folgende Werte:

$C_{18}H_{36}O_2$. Ber. C 75.98, H 12.76.

Gef. » 76.20, 76.01, » 12.83, 12.73.

Aus den Analysen und der Verseifung ergibt sich also, daß ein reines Distearyl-lecithin vorliegt. Es ist in allen Lecithin lösenden Mitteln schwerer löslich, in Aceton, besonders in Methylacetat so gut wie unlöslich. Methylalkohol, Äthylalkohol wie auch Essigäther nehmen in der Kälte nur wenig Distearyl-lecithin auf, mehr dagegen in der Wärme. In Chloroform löst es sich bereits in der Kälte. Aus warmem Essigäther scheidet sich das Hydro-lecithin bei langsamem Abkühlen krystallinisch aus.

Das reine Distearyl-lecithin ist ein weißes Pulver, das nahezu geschmack- und geruchlos und nach den bisherigen Beobachtungen durchaus haltbar ist.

Die Möglichkeit, auf dem oben gekennzeichneten Wege reines Distearyl-lecithin herzustellen, ist zunächst dafür beweisend, daß im Eigelb Lecithinkörper vorkommen, an deren chemischem Aufbau

¹⁾ H. 87, 239 ff.

ausschließlich Säuren der Stearinsäure-Reihe beteiligt sind. Es bleibt unentschieden, ob regelmäßig neben gesättigten Säuren auch ungesättigte Säuren (Ölsäuren, Linolsäuren usw.) vorkommen. Nach den bisher bekannt gewordenen Resultaten der Verseifung selbst weitgehend vorgereinigter Eigelb-Lecithine wurde regelmäßig neben Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen, auch Palmitinsäure gefunden, so daß die Frage, ob es Lecithine gibt, die ausschließlich im Molekül Säuren der Stearinsäure-Reihe enthalten, bisher nicht sicher beantwortet werden konnte. Dies dürfte nun einwandfrei sichergestellt sein. Andererseits ist durch die Feststellung der Eigenschaften des reinen Distearyl-lecithins die Möglichkeit gegeben, im Eigelb selbst nach einheitlichem gesättigtem Lecithin zu suchen.

Berlin-Britz, Wissenschaftl. Laboratorium der J. D. Riedel A.-G.

79. William Küster und Johannes Weller: Über die Synthese der Hämatinsäure.

[Aus dem 3. Chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 6. Februar 1914.)

Während die bei 175—176° schmelzende Form der Hämotricarbonsäure, die bei der Reduktion der Hämatinsäure entsteht¹⁾, später von W. H. Perkin und W. N. Haworth²⁾ auf synthetischem Wege gewonnen und als Pentan- $\beta, \gamma, \varepsilon$ -tricarbonsäure bezeichnet worden ist, steht die Synthese der Hämatinsäure selbst noch aus. Ein von dem einen von uns mit O. Mezger³⁾ bereits 1902 unternommener, diesbezüglicher Versuch führte nicht zum Ziele, da unter den damals eingehaltenen Bedingungen eine Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat. Wir haben nun den Versuch wieder aufgenommen, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Hämatinsäure beim Kochen mit starker Kalilauge die Elemente des Wassers addiert⁴⁾, und daß die entstandene Oxyssäure unter der gleichen Behandlung wieder in Hämatinsäure übergeht. Es zeigte sich nämlich, daß die Umwandlung der letzteren nie vollständig wird; es kommt unter den eingehaltenen Bedingun-

¹⁾ A. 345, 45 [1905].

²⁾ Soc. 93, 573; C. 1908, 1780. Der Schmelzpunkt wird hier bei 177° angegeben.

³⁾ O. Mezger, Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Würzburg, C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei 1902.

⁴⁾ In Fortführung von Untersuchungen, die 1905 angekündigt wurden. H. 44, 401.