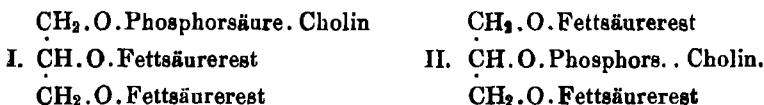


590. Richard Willstätter und Karl Lüdecke:
Zur Kenntniss des Lecithins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der
 Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

In einer geistvollen und sorgfältigen Untersuchung hat C. Ulpiani¹⁾ die optische Aktivität des Lecithins geprüft, um eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Constitutionsannahmen für das Lecithin zu treffen, welche durch die folgenden abgekürzten Formeln veranschaulicht werden:



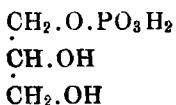
Ulpiani stellte fest, dass das Lecithin aus Hühnereiern rechtsdrehend ist, und bestimmte den specifischen Drehungswinkel seiner Chlorcadmiumverbindung $[\alpha]_D^{24} = 11.41^\circ$ ($c = 0.9968$). Auf Grund dieser Beobachtung gab Ulpiani der unsymmetrischen Formel (I), der zufolge das mittlere Kohlenstoffatom des Glycerins asymmetrisch ist, den Vorzug, ohne dabei zu erkennen, dass die symmetrische Formel (II) nicht geradezu ausgeschlossen war. Auch diese weist nämlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf, sobald die beiden Fettsäurereste verschieden sind. Nun enthalten die Lecithine bekanntlich verschiedene Fettsäuren, und es ist sehr wahrscheinlich, dass in dem Gemisch von Estern der Glycerinphosphorsäure nicht nur verschiedene Lecithine mit gleichen Fettsäureresten enthalten sind, sondern viel mehr gemischte Fettsäureester der Glycerinphosphorsäure. Uebrigens ergab auch die Prüfung eines durch Fractionirung nach der Methode von P. Bergell²⁾ gewonnenen Lecithinpräparates, welches in der Hauptsache Oelsäure³⁾ enthalten sollte, optische Aktivität und sprach zu Gunsten der unsymmetrischen Formel.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 31, II, 47 [1901].

²⁾ Diese Berichte 33, 2584 [1900].

³⁾ Die für Ulpiani's Schlussfolgerung so wichtige Annahme, das nach Bergell aus der ätherischen Mutterlauge der Chlorcadmiumverbindung isolirte Lecithin sei im Wesentlichen Dioleinlecithin, beruhte lediglich auf der Jodzahl der darin enthaltenen Fettsäure. Diese Annahme ist aber hinfällig, seit V. Henriques und C. Hansen (Skandinav. Arch. f. Physiolog. 14, 390 [1903]) gezeigt haben, dass die Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren aus Lecithin wesentlich grösser (nämlich 153.9) ist, als die Jodzahl der Oelsäure (90).

Eine sichere Bestätigung derselben fanden wir bei der Untersuchung der Glycerinphosphorsäure, die durch Hydrolyse von Lecithin mit Baryumhydroxyd gebildet wird. Ihr Baryum- und Calcium-Salz erwiesen sich als linksdrehend. Der optisch activen Spaltungssäure kommt also folgende Formel zu:



Man hat bisher angenommen, dass mit der Glycerinphosphorsäure aus Lecithin die von Pelouze¹⁾ synthetisch dargestellte Säure identisch sei. Nun fanden wir aber zwischen dem Baryum- und Calcium-Glycerinphosphat aus Lecithin und den Salzen der künstlich gewonnenen Säure erhebliche Verschiedenheiten sowohl in Bezug auf die Löslichkeit wie besonders hinsichtlich der Zusammensetzung in der Hitze getrockneter Präparate. Es ist sehr wenig wahrscheinlich, dass es sich hier um die üblichen Differenzen zwischen optisch activen Verbindungen und entsprechenden Racemkörpern handelt, um so weniger als die aus Lecithin gewonnenen Erdalkalisalze, welche zum Vergleich dienten, ihrer Darstellung nach keine einheitlichen activen Substanzen, sondern partiell racemisiert waren. Da beispielsweise das bei 130° getrocknete Calciumsalz der natürlichen Säure wasserfrei ist, das der künstlichen Säure aber zufolge seinem um mehr als 2 pCt. niedrigeren Calciumgehalt 1½ Mol. Wasser zurückhält, ist es nicht erlaubt anzunehmen, dass in dem partiell racemisierten Salz aus Lecithin eine Beimengung von wasserhaltigem Salze enthalten ist.

Somit ergibt sich, dass die Glycerinphosphorsäure von Pelouze verschieden ist vom Spaltungsproduct des Lecithins. Wodurch diese Verschiedenheit bedingt und wie die künstliche Säure constituit ist, müssen wir unentschieden lassen. Die unerquicklichen Eigenschaften der Säure, deren Einheitlichkeit uns überdies zweifelhaft erscheint, erschweren ihre Untersuchung.

Glycerinphosphorsaures Baryum aus Lecithin.

Wegen der Zersetzungsfähigkeit der freien Glycerinphosphorsäure in wässriger Lösung war für die optische Untersuchung ihr Baryumsalz besser geeignet.

I. Präparat. Dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von käuflichem Lecithin (von E. Merck) in siedendes Barytwasser und gereinigt durch öfters wiederholtes Ausfällen aus wässriger Lösung mit absolutem Alkohol. Das Salz zeigte schwache Linksdrehung; die Drehung er-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 36, 257 [1845].

reichte aber mehr als die doppelte Stärke, wenn die Verseifung des Lecithins in der Kälte erfolgte, nämlich bei dem:

II. Präparat. Chlorcadmiumverbindung des Lecithins, aus einem Handelspräparat nach A. Strecker¹⁾ gewonnen, wurde direct hydrolysiert durch mehrstündigem Schütteln mit zehnprozentiger Baryumhydroxydlösung in der Kälte; zur Reinigung des gebildeten Glycerinphosphates diente tagelanges Digeriren der wässrigen Lösung mit Blutkohle und dreimalige Ausfällung mit Alkohol.

III. Präparat. Das II. Präparat des glycerinphosphorsauren Baryums wurde in wässriger Lösung 9 Stunden lang gekocht und dann nach dem Abfiltriren von einer geringen flockigen Ausscheidung durch Ausfällen mit Alkohol wieder isolirt. Es zeigte nunmehr eine um 31.5 pCt. schwächere Drehung, war also partiell racemisiert.

IV. Präparat. Lecithin wurde nach den Angaben von P. Bergell²⁾ aus Eidottern frisch extrahirt und in die Cadmiumchloridverbindung übergeführt. Wir fanden, dass dieses Doppelsalz sich gut reinigen lässt durch Umlustrallisieren aus einer Mischung von Essigester und Sprit (2 Vol. des Ersteren mit 1 Vol. 80-prozentigem Alkohol); es ist darin in der Wärme leicht, in der Kälte sehr wenig löslich und krystallisiert daraus in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln. Aus dem derart gereinigten Cadmiumsalze gewannen wir das glycerinphosphorsaure Baryum so, wie bei dem II. Präparat beschrieben ist; es ergab merkwürdigerweise genau dieselbe specifische Drehung wie dieses.

V. Präparat. Bei der üblichen Isolirung des Lecithins in der Wärme (nach Bergell z. B. erhitzt man 6 Stunden lang mit Alkohol unter Rückfluss) ist eine partielle Racemisierung nicht ausgeschlossen, nach den Versuchen von Ulpiani³⁾ sogar sehr wahrscheinlich. Um die Racemisierung zu vermeiden, haben wir Lecithin bei gewöhnlicher Temperatur aus Eigelb nach Ulpiani⁴⁾ mittels einer Mischung von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether extrahirt. Das Cadmiumchloridsalz des Lecithins lieferte wieder mit Barytwasser in der Kälte das Salz der Glycerinphosphorsäure, welches, genau wie bei den früheren Versuchen gereinigt, eine um über 17 pCt. grössere (verglichen mit Präparat IV) specifische Drehung zeigte.

Das Baryumsalz der natürlichen Glycerinphosphorsäure ist in kaltem Wasser außerordentlich leicht löslich, schwerer in siedendem; es setzt sich beim Erhitzen der Lösung als Haut an der Gefäßwand ab und ist schwer abzufiltriren, da es bei geringer Temperaturniedrigung wieder in Lösung geht. Durch Alkohol, worin es unlöslich ist, wird es aus verdünnter Lösung als schleimiger Niederschlag gefällt, aus concentrirter in compacten Flocken. Das Salz besass, sei es, dass es durch Erhitzen der Lösung oder durch Versetzen mit Alkohol gefällt worden war, nach dem Trocknen bei 105° denselben Baryumgehalt, welcher der Formel: $C_3H_7O_6PBa + \frac{1}{2} H_2O$ entsprach.

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 80 [1868]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2584 [1900].

³⁾ loc. cit. 55. ⁴⁾ loc. cit. 51.

Für die Bestimmungen I—IV diente das erste Präparat, und zwar 6 Male¹⁾ mit Alkohol gefällt (Analyse I) bzw. 9 Male (Analyse II), durch Erhitzen der wässrigen Lösung gefällt nach vorhergehendem, zweimaligem Fällen mit Alkohol (Analyse III), ebenso nach vorangehendem, neunmaligem Fällen (IV). Analyse V wurde mit dem V. Präparat, das 3 Male mit Alkohol gefällt worden, ausgeführt.

I. 0.5118 g Sbst.: 0.3777 g BaSO₄. — II. 0.4536 g Sbst.: 0.3382 g BaSO₄. — III. 0.1571 g Sbst.: 0.1156 g BaSO₄. — IV. 0.1773 g Sbst.: 0.1309 g BaSO₄. — V. 0.8974 g Sbst.: 0.6593 g BaSO₄.

C₃H₇O₆PCa + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. Ba 43.42. Gef. Ba I. 43.43. II. 43.88. III. 43.31. IV. 43.46. V. 43.24.

Die ermittelten Drehungen der wässrigen Barytsalzlösungen (berechnet für wasserfreies Salz) stellen wir in folgender Tabelle zusammen²⁾:

Präparat	c	l	t	π	[α]D
I.	20.048	2	14	— 16.4'	— 0.68°
II.	35.322	2	16	— 1° 2.1	— 1.46°
III.	25.387	2	17	— 30.5'	— 1.00°
IV.	44.974	2	18	— 1° 18.8'	— 1.46°
V.	36.264	2	21	— 1° 14.5'	— 1.712°

Das Calciumsalz der natürlichen Glycerinphosphorsäure, von Strecker³⁾ schon kurz beschrieben, zeichnet sich durch sein Krystallisierungsvermögen vor dem Baryumsalz aus. Wenngleich da Letztere wegen seiner viel grösseren Löslichkeit für die Bestimmung der optischen Aktivität den Vorzug verdiente, so war es doch erwünscht, das Resultat mit dem gewiss einheitlichen Calciumsalz zu kontrolliren. Wir erhielten es durch stundenlanges Schütteln der Barytsalzlösung mit frisch gefalltem Calciumsulfat; durch Erwärmen der wässrigen Lösung ausgefällt, bildet das Salz flimmernde Krystallnadelchen. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum hält es noch Krystallwasser zurück ($\frac{3}{4}$ Mol.), welches in der Wärme abgegeben wird.

0.8817 g Sbst. (in vacuo getrocknet) verloren bei 130°: 0.0551 g H₂O.

C₃H₇O₆PCa + $\frac{3}{4}$ H₂O. Ber. H₂O 6.04. Gef. H₂O 6.25.

0.3173 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.0859 g CaO⁴⁾.

C₃H₇O₆PCa. Ber. Ca 19.04. Gef. Ca 19.33.

¹⁾ Das Glycerinphosphat hält leicht Baryumcarbonat zurück und ist davon nur durch wiederholtes Aufnehmen mit viel Wasser und Ausfällen zu befreien.

²⁾ Mittel von 6—10 Ablesungen. ³⁾ loc. cit. 82.

⁴⁾ Als Calciumoxalat gefällt, das von ein wenig Phosphorsäure durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfallen mit Ammoniumacetat unter Zusatz von Ammoniumoxalat befreit wurde.

Löslichkeit in Wasser: 100 g Lösung enthalten bei 16° 2.13 g, bei 18° 2.62 g wasserfreies Calciumsalz.

Drehungsvermögen: c 2.193, l 2, t 16°, $\alpha_D = -5.5'$ ¹⁾, $[\alpha]_D = -2.090$.

Baryumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure.

Wir bereiteten die Säure, indem wir im Vacuum neben einer Vorlage von concentrirter Schwefelsäure wasserfreies Glycerin mit kry-stallisirter Phosphorsäure in molekularem Verhältniss auf eine Oelbad-temperatur von 135—140° 6—8 Stunden lang erhitzten.

Das Baryumsalz war nicht krystallisiert zu erhalten. Zur Reinigung diente mehrmaliges Ausfällen mit Alkohol oder Abscheiden durch Erhitzen der wässrigen Lösung, wobei das Salz, anders wie das der natürlichen Säure, feinpulverig ausfällt, ohne bei geringer Abkühlung wieder in Lösung zu gehen.

Auch in seiner Zusammensetzung unterscheidet sich das Baryum-salz von dem der Glycerinphosphorsäure aus Lecithin; der Baryum-gehalt des durch Erwärmten der wässrigen Lösung ausgeschiedenen²⁾, bei 105° getrockneten Salzes entsprach der Formel



I. 0.7296 g, II. 0.2499 g Sbst.: 0.5232 g, 0.1808 g BaSO₄.

C₃H₇O₆PBa + H₂O. Ber. Ba 42.22. Gef. Ba I. 42.31, II. 42.47.

Merkwürdiger Weise ist der Baryumgehalt des (für Analysen III und IV 6 Mal, für V 9 Mal) mit Alkohol gefällten Salzes auch nach dem Trocknen bei 105° erheblich niedriger, was bei dem Derivat der natürlichen Säure nicht beobachtet wird.

III. 0.4424 g, IV. 0.9504 g, V. 0.8795 g Sbst.: 0.2927 g, 0.6307 g, 0.5969 g BaSO₄.

Gef. Ba III. 38.94, IV. 39.06, V. 39.95.

Calciumsalz der synthetischen Glycerinphosphorsäure, analog dem Salze der natürlichen Säure dargestellt, fiel beim Erwärmen der wässrigen Lösung als sehr voluminöse Masse aus, in der man unter dem Mikroskop Aggregate von Krystallnadelchen erkennen konnte; beim Liegen an der Luft büsste sie die krystallinische Structur ein. Das im Vacuum über Schwefelsäure zur Constanz getrocknete Calciumsalz verliert bei 125—130° Krystallwasser (anscheinend $\frac{3}{4}$ Mol.) und weist dann einen am besten für die Formel C₃H₇O₆PCa + 1½ H₂O stim-

¹⁾ Mittel von 10 Ablesungen.

²⁾ Das Präparat der 1. Analyse war zuvor 5 Mal, das der 2. Bestimmung 9 Mal mit Alkohol gefällt.

menden Calciumgehalt¹⁾ auf (Unterschied vom oben beschriebenen Calciumsalz).

0.6848 g Sbst. (im Vacuum getr.) verloren 0.0363 g H₂O.

C₃H₇O₆PCa + 2⅓ H₂O. Ber. ⅔ H₂O 5.39. Gef. ⅔ H₂O 5.30.

0.3398 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.0794 g CaO.

C₃H₇O₆PCa + 1⅓ H₂O. Ber. Ca 16.87. Gef. Ca 16.69.

Vom Calciumglycerinphosphat aus Lecithin unterscheidet sich das synthetische Calciumsalz auch hinsichtlich der Löslichkeit²⁾ in Wasser, welche etwa doppelt so gross ist. Wir fanden, dass 100 g der bei 18° gesättigten Lösung 5.54 g, bei 22° 4.05 g des bei 130° getrockneten Salzes enthalten.

591. Richard Willstätter:

Ueber einen Versuch zur Theorie des Färbens.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

Einen Beitrag zur Lösung der Frage, ob das Färben der thierischen Faser auf chemischen oder physikalischen Vorgängen beruht, hoffte ich in der Untersuchung des Verhaltens von Racemkörpern gegen Wolle zu finden. Gesetzt den Fall, das Färben sei durch chemische Reactionen, durch Salzbildung, bedingt, so ergiebt sich, bei Anwendung eines racemischen Farbstoffes, die Möglichkeit der Auslese eines optischen Antipoden, da die thierische Faser aus optisch activer Substanz gebildet ist. Die Spaltung der racemischen Verbindung sollte dana auf zwei Wegen zu constatiren sein: einmal bei unvollständigem Aufziehen des Farbstoffs durch Untersuchung des Flottenrückstandes, der denträger mit der Faser reagirenden Anteil enthalten würde, andererseits durch Herunterlösen, eventuell durch frac-

¹⁾ Adrian und Trillat (Chem. Centralblatt 1898, I, 131, 214) fanden 23.25 pCt. CaO (entsprechend 16.62 pCt. Ca), schreiben aber doch dem Salz die Formel C₃H₇O₆PCa (ber. Ca 19.04) zu. Hingegen nehmen A. Petit und M. Polonowsky (Chem.-Ztg. 18, 1192 [1894]) 1 Mol. Wasser in dem bei 130° getrockneten Salze an, L. Portes und G. Prunier (Bl. [3] 13, 96 [1895]) 2 Mol. Wasser.

²⁾ Petit und Polonowsky geben eine Löslichkeit von 5.5 pCt. bei 20° an, Adrian und Trillat bei 25° von 4.53 pCt.; nach L. Portes und G. Prunier löst sich das exsiccatorgetrockne Salz in 15 Theilen kalten Wassers; nach J. Cavalier und Pouget (Bl. [3] 21, 364 [1899]) enthalten 100 g Lösung bei 16° 7.9 g wasserfreies Salz.