

Flüssigkeit wieder über Nacht stehen gelassen, wobei sich der entstandene Niederschlag absetzte. Nach vollständiger Klärung der überstehenden Lösung wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Dekantieren getrennt.

Der zurückbleibende Niederschlag wurde grob zerkleinert, mit frischem Aceton überschichtet und wiederum über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde die Flüssigkeit abgesaugt, der Rückstand mit heißem Aceton ausgewaschen, getrocknet und im Mörser fein gepulvert. Hierauf wurde das braune Pulver von neuem auf die Nutsche gebracht und mit heißem Aceton behandelt. Schließlich wurde die Substanz getrocknet, nochmals fein gepulvert und im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Aceton ausgezogen. Da die Masse in der Soxhlet-Hülse mit der Zeit sich am Boden zusammenpreßt, wurde von Zeit zu Zeit die Extraktion unterbrochen und die Substanz von neuem im Mörser zerrieben.

In dem schließlich erhaltenen, bei 60° getrockneten Körper wurde der Schwefelgehalt nach Rothe¹⁾ durch Behandlung mit Salpetersäure und Magnesiumnitrat im Glaskolben bestimmt.

Bei den Versuchen der Tabelle 3, bei denen zur Entfernung des überschüssigen Schwefels alkoholische Natronlauge zur Verwendung gelangte, wurde die Reaktionsmasse zunächst in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, behandelt. An Stelle des Ausziehens mit Aceton im Soxhlet-Apparat wurde jedoch der Rückstand mit etwa 50 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Die Lauge wurde nach etwa 2—3-stündiger Einwirkung erneuert und diese Operationen so oft wiederholt, bis die Lauge keine Schwefelreaktion mehr aufwies. Sodann wurde der im Kölbchen zurückbleibende braune Niederschlag zunächst mit schwach essigsaurem, dann mit reinem Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

158. O. Paal und Hermann Oehme: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. IX. Die Hydrogenisation des El-Lecithins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

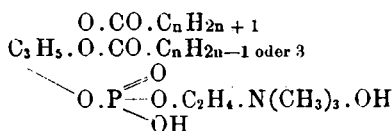
Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. Roth über die Hydrogenisation einer Anzahl von Fetten²⁾ tierischen und pflanzlichen Ursprungs berichtet. Die Reduktion geschah mittels gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium³⁾ als Wasserstoffüberträger und vollzog sich rasch und glatt.

¹⁾ Hinrichsen und Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung, Leipzig, Verlag S. Hirzel 1910, S. 140.

²⁾ B. 41, 2282 [1908]; 42, 1541 [1909].

³⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1401 [1905].

Die Lecithine verschiedener Herkunft stehen, wie sich auf Grund ihrer Strukturformel:



ergibt, zu den Fetten in Beziehung. Die Lecithine enthalten, mit 2 Hydroxylgruppen der Glycerin-phosphorsäure verestert, neben gesättigten auch ungesättigte Fettsäurereste. Die Versuche über die Reduktion der Fette (l. c.) haben gelehrt, daß fette Öle, deren Konsistenz durch einen mehr oder minder hohen Gehalt an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren, wie Ölsäure, Linol- und Linolensäure usw., bedingt ist, durch die katalytische Hydrogenisation in neue, hochschmelzende, krystallinische Fette übergeführt werden. So geht hierbei das Ricinusöl in eine über 80° schmelzende, pulverisierbare Masse über, Oliven- und Sesamöl liefern bei 68–69° schmelzende Produkte, usw. Der Grad der Hydrogenisation kann durch die »Jodzahl« ermittelt werden, die bei vollständiger Reduktion gleich null wird. Die gleichen Erscheinungen beobachteten wir nun auch bei der katalytischen Reduktion des Ei-Lecithins. Diese amorphe, halbfeste Substanz ging dadurch in eine weiße, pulverisierbare krystallinische Masse über, die sich aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisieren ließ. Durch Verseifung mit Barythydrat zerfiel das neue Hydrolecithin in Glycerin, Phosphorsäure, Cholin und Barytseife, aus der sich ein Gemisch von festen, krystallisierten Fettsäuren abscheiden ließ, das nur noch eine ganz geringe Quantität der Reduktion entgangener, ungesättigter Fettsäure enthielt. Wenn auch bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge des Fettsäuregemisches eine Isolierung der einzelnen Fettsäuren in reiner Form unmöglich war, so konnte doch mittels fraktionierter Krystallisation und unter Berücksichtigung dessen, was über die im Ei-Lecithin enthaltenen Fettsäuren bekannt ist, festgestellt werden, daß im Hydrolecithin neben hauptsächlich Stearin- und Palmitinsäure auch eine Säure mit niedrigerem Molekulargewicht vorhanden ist, die wahrscheinlich Myristinsäure ist, aber auch Laurin- oder Caprinsäure sein kann.

Daß in den Lecithinen Palmitin- und Stearinsäure vorkommen, ist bekannt. Die hohe Jodzahl 55.3 unseres als Ausgangsmaterial dienenden Ei-Lecithins weist darauf hin, daß darin neben oder an Stelle von Ölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ noch ungesättigtere Säuren wie Linolensäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, oder Linolensäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, vorhanden sein müssen,

die bei der Hydrogenisation sämtlich in Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ übergehen.

Aus der Auffindung von mindestens drei verschiedenen gesättigten Fettsäuren unter den Verseifungsprodukten des Hydrolecithins geht mit Sicherheit hervor, daß dieses, ebenso wie sein Ausgangsprodukt, keine einheitliche Substanz sein kann, sondern mindestens aus zwei verschiedenen Lecithinen bestehen muß in Analogie mit den tierischen und pflanzlichen Fetten, die ebenfalls nie einheitlich sind, sondern stets aus einer mehr oder minder großen Zahl verschiedener Glyceride bestehen.

Reduktion des Ei-Lecithins.

Als Ausgangsmaterial diente Lecithin. puriss. ex ovo, von E. Merck bezogen. Es bildete eine rotbraune, wachsähnliche, amorphe Masse, die, wie schon angegeben, die Jodzahl 55.3 besaß und sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast gar nicht in Aceton löste.

0.2658 g Sbst.: 6.15 ccm N (23°, 763 mm). — 0.1949 g Sbst.: 0.0331 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{42}H_{82}O_9NP$. Ber. N 1.89, P 4.19.

Gef. » 2.61, » 4.73.

Wie erwähnt, ist das Ei-Lecithin nicht einheitlich, sondern besteht aus mindestens zwei Lecithinen. Da aber die bei der Verseifung des Hydrolecithins resultierenden Säuren der Hauptmenge nach aus Stearin- und Palmitinsäure bestehen (s. u.) und die gefundene Jodzahl 55.3 mit der eines Palmityl-linolyll-ecithins = 55.1 nahezu übereinstimmt, so wird man keinen großen Fehler begehen, wenn man der Berechnung die dieser Verbindung entsprechende Formel $C_{42}H_{82}O_9NP$ zugrunde legt. Wie aus den analytischen Daten ersichtlich ist, zeigt das Handelsprodukt einen zu hohen Gehalt an N und P und ist daher nicht ganz rein.

Die Reduktion führten wir in dem schon beschriebenen und für katalytische Reduktionen wiederholt benutzten, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß¹⁾ aus. Das Lecithin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der wäßrigen Lösung des kolloidalen Palladiums vermischt. Das Mengenverhältnis zwischen Alkohol und Wasser war so gewählt, daß beim Mischen Lecithin und Kolloid gelöst blieben. Als Wasserstoffüberträger diente ein von der chemischen Fabrik Kalle & Co. in Biebrich bezogenes, nach dem Verfahren von Paal und Amberger dargestelltes Präparat von kolloidalem Palladium, dessen konzentrierte wäßrige Lösung sich mit einem sehr großen Überschuß von Alkohol mischen ließ, ohne daß Fällung des Kolloids stattfand.

¹⁾ B. 41, 813 [1908]; 42, 1543 [1909.]

Um die Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs genau feststellen zu können, mußte der Gehalt der Lösung an Alkohol und Wasser bzw. ihre Tension bekannt sein. Wir wählten das Verhältnis zwischen der absolut alkoholischen Lecithinlösung und der wäßrigen Palladiumlösung so, daß die Mischung 90 % Alkohol enthielt. Damit schon vor dem Beginn des Versuchs sich der Wasserstoff in dem Schüttelgefäß und in der Gasbürette, die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthielt, mit Alkoholdampf sättigen konnte, wurde in beide eine kleine Menge 90-prozentigen Alkohols gegeben und nachdem das Gasvolumen in den mit einander verbundenen Apparaten konstant geworden, dieses an der Gasbürette abgelesen. Dann wurde in der schon in früheren Mitteilungen angegebenen Art die Lecithin-Palladium-Lösung unter Vermeidung des Eintritts von Luft in das Schüttelgefäß eingesaugt, die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt und von Zeit zu Zeit der verbrauchte Wasserstoff an der Gasbürette abgelesen.

Die Aufnahme des Wasserstoffs verlief anfangs ziemlich rasch und wurde allmählich langsamer. Da das Hydrolecithin in Alkohol erheblich schwerer löslich ist wie das Ausgangsprodukt, so begann, besonders wenn konzentriertere Lösungen angewendet wurden, nach einiger Zeit die Ausscheidung der neuen Verbindung in durch kolloidales Palladium schwarz gefärbten, krystallinischen Körnchen.

Aus der Reihe der Reduktionsversuche seien folgende kurz angeführt:

I. 2 g Lecithin, in 36 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.05 g kolloidalem Palladium (= 0.025 g Pd) in 4 ccm Wassergemisch. Die Reduktion nahm ungefähr 20 Stunden in Anspruch. Gegen Ende des Versuchs hatte sich ein Teil des Reduktionsprodukts in schwarzen Körnchen und Kügelchen abgeschieden. Verbrauchter Wasserstoff = 119.1 ccm (0°, 760 mm).

II. 5 g Lecithin wurden in 30.6 ccm absolutem Alkohol und 0.07 g kolloidales Palladium (= 0.035 g Pd) in 3.4 ccm Wasser gelöst, vermischt und in der angegebenen Weise reduziert. Bald begannen sich reichliche Mengen von Hydrolecithin in krystallinischen Körnchen und Kügelchen abzuschcheiden und der Prozeß kam, nachdem 154.2 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht waren, zum Stillstande. Es wurde daher vom ausgeschiedenen Reduktionsprodukt abfiltriert, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen und nochmals eine Lösung von 0.03 kolloidalem Palladium (= 0.015 g Pd), in 2.2 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Die Lösung, deren Volumen nunmehr 56 ccm betrug, enthielt wieder 90 % Alkohol und wurde von neuem reduziert. Es kamen noch 139.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) zur Absorption, somit im ganzen 293.6 ccm H.

Vergleicht man die für 1 g Lecithin verbrauchte Wasserstoffmenge in beiden Versuchen, so findet man, daß in Versuch I 59.4 ccm und in Versuch II 58.7 ccm absorbiert worden sind. Aus der Jodzahl 55.3 des ursprünglichen Lecithins würde sich dagegen zur vollständigen Hydrogenisation für 1 g Lecithin nur ein Verbrauch von

48.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) berechnen. Die »Wasserstoffzahl« des Lecithins ist somit erheblich höher als der aus der Jodzahl abgeleitete Wert. Da während der Reduktion weder Wärme noch Überdruck angewendet worden waren, so ist ein Entweichen von Wasserstoff infolge von Undichtheit des Apparats ausgeschlossen. Dagegen spricht auch, daß in beiden Versuchen, von denen der zweite viel länger dauerte wie der erste, für je 1 g Lecithin fast genau die gleiche Wasserstoffmenge verbraucht worden war.

Wahrscheinlicher ist, daß die Hüblsche Jodlösung, vielleicht infolge ungenügend langer Einwirkung, keine vollständige Sättigung der im Lecithin vorhandenen ungesättigten Fettsäurereste durch Halogen herbeigeführt hat. Wir hoffen durch weitere Versuche diese Unstimmigkeit zwischen Jodzahl und Wasserstoffzahl aufklären zu können.

Hydro-lecithin.

Zur Isolierung des Hydrolecithins wurde das durch Palladium schwarz gefärbte, feste Reduktionsprodukt von der alkoholischen Lösung abfiltriert, getrocknet und das Filtrat durch Verdunstung ebenfalls zur Trockne gebracht. Die Rückstände werden dann mit Chloroform oder absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Palladium ungelöst bleibt und dann mit Aceton versetzt.

Die Hauptmenge des Hydrolecithins scheidet sich beim Erkalten als krystallinisch-körnige, gelbliche Masse aus, die durch Umkrystallisieren rein weiß wird. Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation kann nach Verdunsten des Lösungsmittels und nochmaliges Lösen in Chloroform und Zusatz von Aceton eine weitere Krystallisation erhalten werden. In den letzten Mutterlaugen hinterbleibt in geringer Menge eine gelbbraune, halb feste, amorphe Masse, die nicht weiter untersucht wurde und zweifellos den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials (s. o.) entstammt. Die Ausbeute beträgt circa 80–90 % vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Hydro-lecithin bildet ein weißes Krystallmehl, das unter dem Mikroskop würfelförmig ausgebildete Kryställchen zeigt. Bei langsamer Krystallisation aus wäßrigem Alkohol kann es auch in Form makroskopischer, derber Krystalle erhalten werden. Es ist in allen Lecithin lösenden Flüssigkeiten erheblich schwerer löslich wie dieses. In Wasser ist die Substanz unlöslich, fast unlöslich in Aceton, schwer löslich in Äther, wenig löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Schwefelkohlenstoff und Benzol in der Kälte, leicht löslich dagegen in der Wärme. Von Chloroform wird Hydrolecithin schon bei Zimmertemperatur

reichlich aufgenommen, noch mehr löst es sich darin beim Erwärmen. Es sintert bei 83–84° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (über 150°) unter Schwärzung.

Die Jodzahl-Bestimmung eines Präparats, das in methylalkoholischer Lösung reduziert worden war, ergab den Wert 3.13. Ob Präparate von anderen Darstellungen direkt bis zur Jodzahl = 0 reduziert wurden oder ob es dazu wie bei den meisten Fetten (l. c.) einer Wiederholung des Reduktionsprozesses bedarf, muß noch untersucht werden.

0.8926 g Sbst.: 17.0 ccm N (27°, 761 mm). — 0.9487 g Sbst.: 16.3 ccm N (12.5°, 758 mm). — 0.1917 g Sbst.: 0.0283 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.198 g Sbst.: 0.0291 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{42}H_{82}O_9NP$. Ber. N 1.88, P 4.17,
Gef. » 2.10, 2.03, » 4.01, 4.09.

Auf Grund der Jodzahl des als Ausgangsmaterial dienenden Eilecithins wurde es als im wesentlichen aus Palmityl-linolyll Lecithin $C_{42}H_{82}O_9NP$ bestehend angenommen, das durch Hydrogenisation in Palmityl-stearyl-lecithin $C_{42}H_{86}O_9NP$ übergehen mußte. Aus dieser Formel wurden die theoretischen Prozent-Zahlen für N und P berechnet, mit denen die gefundenen Werte gut übereinstimmen. Daß das Hydro-lecithin überwiegend aus Palmityl-stearyl-lecithin besteht, ergibt sich übrigens auch aus der Untersuchung der daraus durch Verseifung abspaltbaren Fettsäuren (s. u.). Die Hydrogenisation der Lecithine bietet somit die Möglichkeit, aus unreinen, nicht krystallisierenden Ausgangsmaterialien zu Lecithinen zu gelangen, die sich vermöge ihrer schwereren Löslichkeit und ihrer Krystallisationsfähigkeit leicht frei von Zersetzungs- und Neben-Produkten erhalten lassen.

Verseifung des Hydro-lecithins.

Die Verseifung des Hydrolecithins geschah in methylalkoholischer Lösung mit konzentriertem, wäßrigem Bariumhydroxyd in geringem Überschuß (3 Mol. statt der berechneten 2½ Mol.) durch zweistündiges, rückfließendes Sieden auf dem Wasserbade. Hierbei scheiden sich die Barytseifen neben tertiärem Bariumphosphat als weißer Niederschlag ab. Das davon getrennte Filtrat wurde durch Einengen vom Methylalkohol befreit, wobei noch eine geringe Menge der fettsauren Bariumsalze ausfiel, die mit der ersten Ausscheidung vereinigt wurden. Die wäßrige Flüssigkeit, die Glycerin und Cholin enthielt, wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd barytfrei gemacht und die stark eingeeengte und filtrierte Lösung mit Salzsäure und Goldchlorid in geringem Überschusse versetzt, wobei das in

Wasser ziemlich schwer lösliche Cholin-Goldchlorid, $\text{HO.C}_2\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_3\text{.AuCl}_4$, als krystallinischer gelber Niederschlag ausfiel, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gestalt gelber, bei 243—244° schmelzender Nadeln erhalten wurde. Das Salz erfuhr beim Erhitzen auf 110—115° keinen Gewichtsverlust, war daher frei von Wasser und Alkohol.

0.1902 g Sbst.: 0.0841 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl}_4\text{Au}$. Ber. Au 44.51. Gef. Au 44.23.

Zur Isolierung der freien Fettsäuren wurde der die Barytseifen neben Bariumphosphat enthaltende Niederschlag mit warmer Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren mit Äther vollständig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des getrockneten ätherischen Auszugs hinterblieb das Fettsäuregemisch als weiße, krystallinische Masse. Da das zur Verseifung dienende Hydrolecithin die Jodzahl 3.13 besaß, mußte in dem Fettsäuregemisch eine ungesättigte Fettsäure, wahrscheinlich Ölsäure, enthalten sein. Eine Jodzahl-Bestimmung ergab den Wert 5.2, aus dem sich der Gehalt an dieser Säure im Fettsäuregemisch zu 5.8 % berechnet.

Wenn auch die Trennung eines Fettsäuregemisches in seine Komponenten durch fraktionierte Krystallisation, besonders bei kleinen Substanzmengen, nicht gelingt, so mußte doch eine Zerlegung in einzelne Fraktionen auf Grund ihrer Analyse und ihres Schmelzpunktes und in Berücksichtigung dessen, was über die im Ei-Lecithin enthaltenen Fettsäuren bekannt ist, die Erkennung der aus dem Hydrolecithin abspaltbaren Fettsäuren mit einiger Sicherheit ermöglichen.

Durch wiederholte Krystallisation des Fettsäuregemisches aus Alkohol, wobei die Mutterlaugen vereinigt, verdunstet und der Rückstand wieder fraktioniert umkrystallisiert wurde, erhielten wir 3 Krystallfraktionen, eine Hauptfraktion vom Schmp. 64—65° und 2 Fraktionen aus den Mutterlaugen, eine Mittelfraktion vom Schmp. 56—59° und eine Endfraktion vom Schmp. 53—54°. Die Mengen der Mittel- und Endfraktion waren im Verhältnis zur Hauptfraktion gering.

Analyse der Hauptfraktion, Schmp. 64—65°:

0.2004 g Sbst.: 0.557 g CO_2 , 0.226 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 74.94, H 12.57.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. » » 75.97, » 12.76.

Gef. » 75.79, » 12.53.

Analyse der Endfraktion, Schmp. 53—54°:

0.1872 g Sbst.: 0.5042 g CO_2 , 0.2 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 73.62, H 12.36.

Gef. » 73.46, » 11.87.

Aus der Analyse der Hauptfraktion ergibt sich, daß diese wesentlich aus Stearinsäure bestehen muß, da der gefundene Prozentgehalt an Kohlenstoff dem dieser Säure weit näher als dem der Palmitinsäure steht. Da die im Ei-Lecithin vorhandenen ungesättigten Fettsäuren, soweit unsere Kenntnisse darüber reichen, der C_{18} -Reihe angehören und bei der Reduktion in Stearinsäure übergehen müssen, so erklärt sich daraus das Überwiegen dieser Säure im Hydrolecithin. Schmelzpunkt und Kohlenstoffgehalt der Endfraktion deuten auf die Anwesenheit von Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ hin. Es ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in dieser Fraktion nicht annähernd reine Myristinsäure, sondern ein Gemisch einer noch niedermolekularen Säure, z. B. Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$ (Schmp. 30°) oder Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ (Schmp. 43.6°) mit der höher schmelzenden Palmitin- und Stearinsäure vorliegt. Ein derartiges Gemisch könnte zufällig Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Myristinsäure zeigen. Aus dem niederen Kohlenstoffgehalt der Endfraktion geht also nur mit Sicherheit hervor, daß neben höhermolekularen auch eine niedermolekulare Fettsäure im Hydrolecithin vorhanden sein und dieses mindestens aus zwei Lecithinen mit gesättigten Fettsäureresten bestehen muß.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

159. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einbasische Säuren und Ester der Fettreihe. II.

(Eingegangen am 15. März 1913.)

Nachdem wir in der früheren Mitteilung¹⁾ die ersten Resultate unserer Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch einige aliphatische Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone angegeben hatten, haben wir das systematische Studium einzelner Gruppen dieser Verbindungen wieder aufgenommen, um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Absorption näher kennen zu lernen. Man muß eben die Frage stellen, ob die Absorption im Zusammenhange steht mit den Atomen selbst oder mit

¹⁾ B. 45, 2819 [1912].