

Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide.

Von
Vladimir Njegovan.

(Aus dem kgl. kroat. slav. Landes-Agrikult.-chem. Institut zu Križevci (Kroatien).
(Der Redaktion zugegangen am 13. August 1911.)

Allgemeines.

Zur Untersuchung gelangten Samen von *Lupinus albus* L., aus welchen die Phosphatide nach dem Verfahren von E. Schulze¹⁾ dargestellt wurden. Der dabei resultierende alkoholische Extrakt bestand aus einer in Alkohol unlöslichen salbenartigen Masse und einer dunklen alkoholischen Flüssigkeit. Die erste wurde zweckmäßig als «alkoholschwerlösliches Phosphatid» im Gegensatze zu dem «alkoholleichtlöslichen Phosphatid», welches sich in der Lösung befand, bezeichnet. Beide Präparate wurden zuerst auf ihren Stickstoff- und Phosphorgehalt von O. Hiestand²⁾ geprüft. Das «alkoholschwerlösliche Phosphatid» wurde etwas eingehender von E. Winterstein und L. Stegmann³⁾ untersucht. Ich machte mir zur Aufgabe, das «alkoholleichtlösliche Phosphatid» näher zu untersuchen. Aus demselben konnte ich verschiedene phosphatidartige und nichtphosphatidartige Präparate isolieren. Bei der Untersuchung wurde tunlichst jede höhere Temperatur vermieden, die Präparate wurden auch vor Licht, Luft und Feuchtigkeit möglichst geschützt, da nach den Erfahrungen mehrerer Forscher die Phosphatide gegen solche Einflüsse sehr empfindlich sind. Aus

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 55 (1908), S. 338.

²⁾ O. Hiestand, Inauguraldissertation, Zürich 1906, S. 181; Diese Zeitschrift, Bd. 54 (1907), S. 287.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 58 (1908/9), S. 501.

diesem Grunde wurden in neuerer Zeit verschiedene Phosphatide unter größten Vorsichtsmaßregeln dargestellt. (Vgl. Erlandsen,¹⁾ Stern und Thierfelder.²⁾ Das Untersuchungsverfahren Smolenskis³⁾ z. B. weicht dagegen stark von solchen Maßregeln ab. Bei der Trennung der Phosphatide aus dem Alkoholextrakte der Weizenkeime kochte er die Präparate u. a. längere Zeit mit Aceton und Alkohol. Dabei erhielt er kristallisierte Produkte mit sehr hohem Phosphorgehalte (6,9% P), die aber kaum als native Phosphatide bezeichnet werden können. Ob meine Präparate unveränderte Phosphatide darstellen, kann ich nicht behaupten.

Das «alkoholleichtlösliche Phosphatid» wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol vom alkoholunlöslichen Rückstande getrennt. Letzterer bestand aus einem Gemenge von Kohlenhydraten und stickstoffhaltigen Substanzen (1) und aus einem alkoholschwerlöslichen Phosphatide (3), welches im Gegensatze zum Präparate (1) in Äther löslich war. Nachdem aus der eingedunsteten alkoholischen Lösung mit absolutem Äther ein großer Teil Kohlenhydrate und stickstoffhaltiger Substanzen entfernt worden, wurde die eingedunstete ätherische Lösung mit Aceton behandelt, um aus dem Präparate Fette, Sterine u. dgl. möglichst fortzuschaffen. Nach Fränkel⁴⁾ ändert das Cholesterin ungemein die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Gehirnssubstanzen in organischen Solventien, solange es mit diesen gemischt ist. Ähnliches war hier der Fall; nach Behandlung mit Aceton konnte ich den unlöslichen Rückstand mit absolutem Alkohol in zwei Fraktionen trennen — eine, die in absolutem Alkohol löslich (11) war und eine darin unlösliche (9).

Präparate (3, 9, 11) können als Phosphatide betrachtet werden, andere sind entweder mehr oder weniger reine, aber nicht genau definierte Kohlenhydrate (9a, 9b, 10a), oder sie enthalten neben Kohlenhydraten auch stickstoffhaltige Sub-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 51 (1907), S. 71.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 53 (1907), S. 370.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 58 (1908/9), S. 521.

⁴⁾ Biochem. Zeitschrift, Bd. 19 (1909), S. 254.

stanzen (1, 5). Die acetonlöslichen Fraktionen (8, 12) enthalten acetonlösliche Phosphatide, Riechstoffe, Lipochrome und vermutlich auch Sterine, Fette u. dgl.

Bei der Fraktionierung der Phosphatide wurde absichtlich die Methode nach Strecker mit Cadmiumchlorid vermieden, da sie nach Erlandsen¹⁾ zu keiner Fraktionierung, sondern zu einer fortlaufenden Destruktion (wahrscheinlich eine Abspaltung von Fettsäuren) führt. Dieser Auffassung schließt sich auch Bang²⁾ an.

Die Phosphatide (3, 9, 11) wurden durch Waschen mit Wasser von den adhätierenden Kohlenhydraten und Stickstoffsubstanzen möglichst befreit. Die gereinigten Präparate (3, 11) zeigen ziemlich übereinstimmende chemische Zusammensetzung. Das Verhältnis P : N ist annähernd wie 1 : 1. Da aus dem Präparate (11) eine Base mit 2 Atomen Stickstoff isoliert wurde, enthält das Präparat neben diesen zwei basischen Stickstoffen noch mindestens 2 nichtbasische Stickstoffatome und 4 Phosphor- atome, unter der Voraussetzung, daß diese Base mit Phosphor- wolframsäure quantitativ gefällt wird (vgl. S. 17 u. 22). Das kephalinartige Präparat (9) hat einen viel höheren Phosphor- gehalt und das Verhältnis ist $P : N = 1,242 : 1$. Bei dem ersten Reinigungsversuche des Rohphosphatides, während welchem das Präparat gelegentlich der Alkoholdestillation (vgl. S. 8) längere Zeit der Temperatur des kochenden Alkohols ausgesetzt war, erhielt ich ein Produkt mit verhältnismäßig sehr hohem Phosphor- gehalt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier Atomkomplexe (Fettsäuren?) durch höhere Temperatur abgespalten worden sind, und dadurch der Phosphorgehalt erhöht wurde. So erkläre ich mir auch den hohen Phosphorgehalt der Smolenskischen Präparate, welche er auch u. a. durch 8 Stunden langes Kochen mit Alkohol erhielt.

Aus den Präparaten (3) und (11) isolierte ich die Glycerin- phosphorsäure in Form ihrer Baryumsalze. Das glycerin- phosphorsaure Baryum, welches von der Barythydrolyse des Präparates (3) stammt, enthält $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser,

¹⁾ l. c.

²⁾ J. Bang, Chemie u. Biochemie der Lipide, Wiesbaden 1911, S. 34.

jenes dagegen, welches von der Salzsäurehydrolyse des Präparates (11) stammt, nur $\frac{1}{2}$ Molekül. Beide Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich und weichen demnach von den in Wasser sehr leicht löslichen Salzen, welche Willstätter und Lüdecke,¹⁾ Fränkel und Dimitz²⁾ aus Eigelblecithin bzw. Gehirnkephalin dargestellt haben, ab. Das Präparat Willstätters und Lüdeckes enthielt $\frac{1}{2}$ Molekül, das von Fränkel und Dimitz 1 Molekül Krystallwasser. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes konnte ich auch keine optische Drehung beobachten.

Was die basischen stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte betrifft, so konnte ich in einem Falle — Präparat (11) — nachweisen, daß kein Cholin vorkommt, sondern eine andere Base von der Zusammensetzung $C_9H_{26}N_2O_2$, welche ich Vidin nenne. Außerdem kommt in kleiner Menge eine andere Base vor, die wegen Mangels an Substanz nicht weiter untersucht werden konnte. Man kann die letztere nicht als molekularen Bestandteil auffassen, sondern eher annehmen, daß sie an das Phosphatid adsorbiert war. Sie stellt vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Vidins dar. Das Vidinplatinchlorid hat zwei verschiedene Schmelzpunkte, ebenso das Vidingoldchlorid. Es handelt sich hier sicher um einen Fall der Dimorphie der Doppelsalze, was z. B. auch Willstätter³⁾ beim Betain beobachtete. Die Modifikationen mit höherem Schmelzpunkte scheinen stabiler zu sein, da sie viel öfter beobachtet wurden als jene mit niedrigen. Beide Modifikationen gehen beim Umkrystallisieren ineinander über, ohne ihren Pt- bzw. Au-Gehalt zu ändern, ein Beweis, daß es sich um eine einheitliche Substanz handelt. Das Platindoppelsalz mit dem Schmelzpunkte 250—252° C. bildet trikline Krystalle. In dem Präparate (9) konnte ich Cholin nachweisen und eine Base unbekannter Zusammensetzung in sehr kleinen Mengen.

Die nichtbasischen stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 37 (1904), S. 3756.

²⁾ Biochem. Zeitschrift, Bd. 21 (1909), S. 342.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 35 (1902), S. 597, 2700.

Meiner Ansicht nach sind die Kohlenhydrate nicht molekulare Bestandteile dieser Phosphatidpräparate. Dafür spricht schon die Tatsache, daß erstens der Kohlenhydratgehalt ein sehr niedriger ist. Berücksichtigt man das große Zuckermolekül, so müßten z. B. im Phosphatidpräparate (9) bis 20 Phosphor- bzw. Stickstoffatome vorhanden sein, was kaum anzunehmen ist; zweitens ist der Kohlenhydratgehalt je nach der Darstellung ein verschiedener. Das Präparat (11), welches 5,08% Kohlenhydrate enthält und in absolutem Äther vollständig löslich war, wurde während mehrmonatlichen Stehens im evakuierten Exsikkator in Äther teilweise unlöslich. Der unlösliche weiße pulverige Niederschlag reduzierte stark die Fehlingsche Lösung; er bestand hauptsächlich aus Kohlenhydraten. Nachdem das in Äther lösliche Phosphatidpräparat noch 5 mal mit Wasser gewaschen worden, enthielt es nur noch rund 2,9% Kohlenhydrate. Nach Hiestand¹⁾ werden die Kohlenhydrate erst nach mehrstündigem Kochen mit 3—5% iger Salzsäure vollständig abgespalten. Dieser Umstand beweist die Existenz der Kohlenhydratphosphatidverbindungen meiner Ansicht nach nicht, da es auch nicht reduzierende Kohlenhydrate gibt, welche erst nach der Hydrolyse das Reduktionsvermögen erhalten; allerdings reduzieren die Phosphatidpräparate selbst Fehlingsche Lösung. Der Übergang der Kohlenhydrate mit den Phosphatiden in die ätherische Lösung scheint mir noch kein Beweis für die Existenz der festen Bindung zwischen diesen beiden Körperklassen zu sein. Wie stark die Adsorptionsfähigkeit der Phosphatide für Krystalloide ist, beweist auch der Befund von Winterstein und Stegmann,²⁾ welche fanden, daß auch Natriumsulfat mit den Phosphatiden adsorbiert in die absolut ätherische Lösung übergeht. Wegen der Adsorption lassen sich auch die Phosphatide schwer mit Wasser von den Kohlenhydraten und Stickstoffverbindungen vollständig befreien. Alle isolierten kohlenhydrathaltigen Präparate zeigen Resorcinreaktion. Sie sind in Methylalkohol löslich und werden daraus mit Äther gefällt. Das reinste Präparat (9a + 10a)

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

scheint ein Di- oder Polysaccharid zu sein, dessen eine Komponente Fruktose oder eine andere Ketose ist. Es ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 34,5^\circ$.

Was die Fettsäuren betrifft, so ist neben Palmitin- und Stearinsäure noch eine (oder mehrere?) ungesättigte Fettsäure vorhanden, welche weder mit Öl- noch mit Linol- bzw. Linolensäure identisch ist. Sie ist in freiem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Niedrige Jodzahl und Säurezahl deuten auf großes Molekül. Ob hier nicht irgendwelche Oxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren vorliegen, die durch Stehen der Präparate oder bei der Hydrolyse entstanden sind, ist nicht ausgeschlossen. Auffallend ist auf den ersten Anblick die niedrige Jodzahl der Fettsäuren bzw. der ungesättigten Säuren im Vergleiche zu der Jodzahl des ganzen Phosphatidpräparates. Diese Tatsache wird aber nicht verwundern, wenn man bedenkt, daß auch das saure Hydrolysat, nachdem daraus die Fettsäuren entfernt wurden, noch ungesättigte Verbindungen (Kohlenhydrate) enthielt, welche auch die Jodlösung entfärben können. Außerdem ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der langdauernden Hydrolyse die ungesättigten Fettsäuren teilweise oxydiert wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung der ungesättigten Fettsäuren veröffentliche ich unter Vorbehalt, da das Untersuchungsmaterial zwar wohl aufbewahrt, doch längere Zeit gestanden hat und eine Oxydation der Fettsäuren nicht ausgeschlossen scheint.

Experimentelles.

70 kg Samen von *Lupinus albus* L. wurden 24 Stunden bei $50-60^\circ$ C. getrocknet und dann gemahlen. Das gepulverte Material wurde 24 Stunden bei 40° C. getrocknet und der Rückstand, welcher ca. 59 kg wog, mit 300 g frisch gefälltem, getrocknetem Calciumcarbonat gemischt, um die Einwirkung von sauer reagierenden Stoffen bei der Extraktion auszuschalten. Nun wurde zuerst mit Äther und dann mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand wog nach der Extraktion ca. 52 kg. Aus der alkoholischen Flüssigkeit, welche etwa 15 l betrug, schieden sich ca. 500 g einer salbenartigen Masse aus — «alkoholschwer-

liches Phosphatid», welches, wie vorher erwähnt, von Winterstein und Stegmann eingehender untersucht wurde. Die alkoholische Lösung, welche das «alkoholleichtlösliche Phosphatid» enthielt, wurde zuerst am Wasserbade, der Rest sodann im Vakuum bei 40° eingedampft. Dabei resultierte ein salbenartiger dunkelbrauner Rückstand, welchem ein eigenartiger Geruch anhaftete. Es enthielt 2,12% P und 11,89% Kohlenhydrate.

0,6728 g gaben ¹⁾ 0,0523 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 2,16% P.

0,6165 » » 0,0437 » » = 2,07% »

0,8550 g Substanz wurden 6 Stunden mit 5% iger Schwefelsäure gekocht. Die Flüssigkeit wurde von den Fettsäuren getrennt, auf 200 ccm aufgefüllt und 50 ccm der Lösung zur Bestimmung der Kohlenhydrate verwendet. Dabei resultierte 0,0490 g Cu = 11,89% Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet).

Das so gewonnene Rohphosphatid wurde durch Behandeln mit indifferenten organischen Lösungsmitteln in verschiedene Fraktionen zerlegt, welche dann einer weiteren Reinigung unterzogen und näher untersucht wurden.

Bevor ich aber zur Besprechung dieser Untersuchungen übergehe, will ich nur kurz über einige Versuche, welche auch erwähnt zu werden verdienen, berichten. Die starke Adsorptionsfähigkeit der Phosphatide erschwert sehr ihre Reinigung von den nichtphosphatidartigen Beimengungen. Nach vielen Versuchen zeigte sich die Methode von Winterstein und Stegmann²⁾ am geeignetsten dafür, obwohl sie sich auch nicht ganz einwandfrei gezeigt hat. Die konzentrierte ätherische Phosphatidlösung wurde mit Wasser emulgiert und das Phosphatid mit wenig verdünnter Schwefelsäure³⁾ ausgeflockt. Die Flocken wurden möglichst von der Flüssigkeit getrennt, in Äther aufgelöst und die so gewonnene Flüssigkeit mit Wasser gewaschen. Die dabei entstandenen Emulsionen wurden nach Schulze und Likiernik⁴⁾ durch Zusatz von Natriumsulfat bzw. Kochsalz beseitigt. Die Waschflüssigkeit enthielt Kohlenhydrate, Stickstoffverbindungen und nur Spuren von Phosphor. Bei meinen neuesten Ver-

¹⁾ Das Phosphatid wurde für diese sowie für alle folgenden Analysen bei gew. Temp. im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

²⁾ l. c.

³⁾ Einmal erzielte ich eine sehr gute Flockung und Abscheidung derselben durch Einleiten von Kohlensäure in die eiskalte wässrige Phosphatidemulsion.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 15 (1891), S. 405.

suchen, welche hier noch nicht erwähnt sind, erzielte ich eine sehr gute Flockung, als ich das pastöse Rohphosphatid mit viel gesättigter Kochsalzlösung kräftig schüttelte.

Die gewaschene ätherische Phosphatidlösung wurde mit Natriumsulfat entwässert, eingedunstet, im Vakuum getrocknet und mit Aceton in der Kälte so lange behandelt, bis die acetonige Flüssigkeit nicht mehr gefärbt abfloß. Der acetonunlösliche Teil enthielt 5,41 % Phosphor, 2,03 % Stickstoff und 1,3 % Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet).

0,8652 g Substanz gaben 0,1692 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 5,44 % P.

0,2818 „ „ „ 0,0545 „ „ = 5,38 % „

0,9512 „ „ „ 2,836 „ $\text{n}/_2\text{-HCl}$ = 2,08 % N.

0,5216 „ „ „ 1,460 „ „ = 1,99 % „

0,8285 g Substanz wurden mit 5 %iger Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht, das Hydrolysat wurde von dem unlöslichen Rückstande getrennt und das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm dieser Lösung dienten zur Bestimmung der Kohlenhydrate. Dabei erhielt ich das erstemal 0,0046 g Cu = 1,16 % und das zweitemal 0,0059 g Cu = 1,44 % Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet).

Auffallend ist hier der hohe Phosphorgehalt dieses Präparates. Das Präparat wurde nämlich gelegentlich eines Versuches in viel Alkohol gelöst und der Alkohol wieder durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke beseitigt. Das Phosphatid war so längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, wobei sicher eine partielle Zersetzung stattgefunden hat.

Ein anderes Präparat, bei welchem die Alkoholdestillation umgangen wurde, hatte einen Phosphorgehalt von nur 3,81 %.

0,3587 g gaben 0,0504 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 3,91 %,

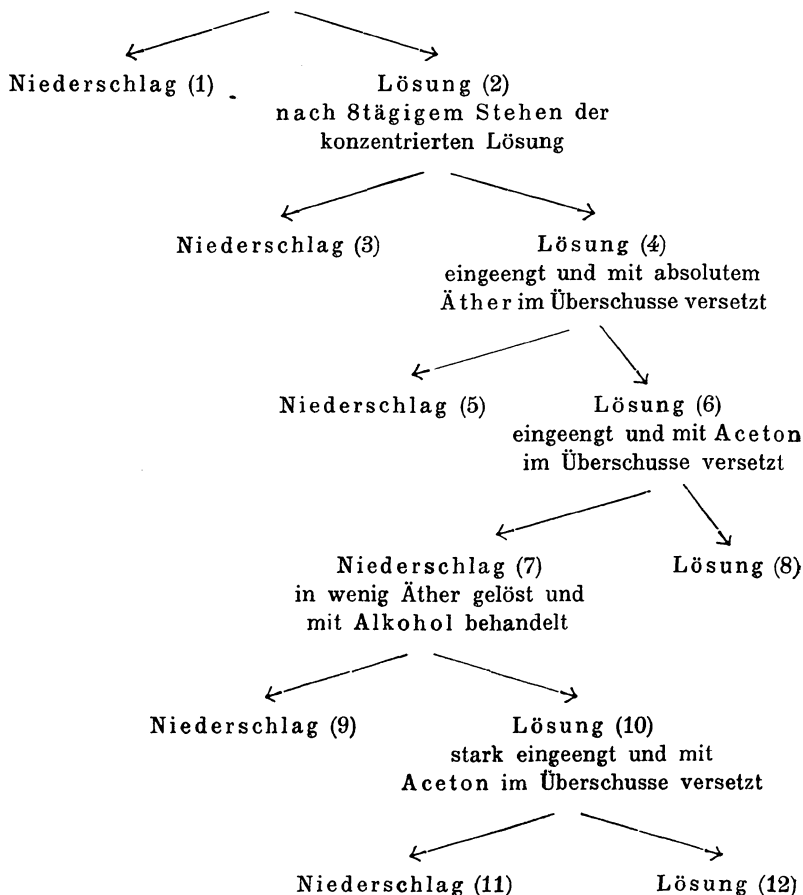
0,5276 „ „ 0,0705 „ „ = 3,72 %.

Ca. 670 g des Rohphosphatides wurden mit absolutem Alkohol am Wasserbade zwischen 40—50° C. behandelt. Der unlösliche pulverige Niederschlag wurde durch Dekantation von der Flüssigkeit getrennt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Aus der fast schwarzen alkoholischen Lösung schied sich am nächsten Tage wieder etwas pulveriger Niederschlag aus, der mit dem vorherigen zusammengebracht wurde. Die alkoholische Lösung (2) wurde unter vermindertem Drucke bei 50° C. auf ca. 2 l eingeeengt und nachher an dunklem, kühlem Orte unter Kohlensäure aufbewahrt. Nach achttägigem Stehen schied sich ein brauner, zusammenhängender, teigiger Niederschlag aus, welcher von der Flüssigkeit bequem getrennt werden konnte. Der Niederschlag (3), der nicht mit (1) identisch war, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol

so lange geknetet, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb ablief. Die Lösung (4) wurde weiter unter vermindertem Drucke bei ca. 40° C. zu einer Salbe eingeengt. Die dunkle Salbe war in Äther nicht vollständig löslich. Beim Aufgießen von Äther bildete sich ein hellbrauner, leichter pulveriger Niederschlag (5). Derselbe wurde mit Äther durch Dekantation gewaschen und die dunkelbraune ätherische Lösung (6) bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum bis auf 1 l eingeengt. Die Flüssigkeit wurde nun so lange mit Aceton versetzt, als sich noch ein gelber teigiger Niederschlag (7) in Form von groben, hellbraunen Flocken bildete. Durch kräftiges Schütteln ballte sich der Niederschlag zu einer zähen, teigigen Masse zusammen, welche, in möglichst wenig Äther gelöst, noch einer Acetonfällung unterzogen wurde. Acetonige Lösung (8). Der Niederschlag (7) wurde wieder in möglichst wenig Äther gelöst und mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich ein hellgelber, teigiger Niederschlag (9) bildete, der nach kurzer Zeit fest am Boden der Flasche haftete. Der Niederschlag wurde an der Luft bald dunkel, grünlich-schwarz. Nachdem er noch zweimal aus konzentrierter ätherischer Lösung mit absolutem Alkohol gefällt worden, war er nicht mehr teigig, sondern bröckelig. Das Präparat wurde noch einige Male mit Alkohol gewaschen. Nach längerem Stehen in dunklem Exsikkator erwies sich das Präparat als in Äther nicht mehr vollständig löslich. Bei der Behandlung mit Äther schied sich ein weißer pulveriger Niederschlag (9a) ab. Die alkoholische Lösung (10) wurde unter vermindertem Drucke eingeengt. Dabei schied sich auch ein weißer pulveriger Niederschlag (10a) aus. Die konzentrierte alkoholische Lösung (ca. 500 ccm) wurde so lange mit Aceton versetzt, bis sich noch eben ein Niederschlag (11) bildete. Acetonige Lösung (12).

Beiliegend sind diese Trennungsvorgänge übersichtlich dargestellt.

Rohphosphatid («alkoholleichtlösliches Phosphatid»)
mit Alkohol bei 40—50° C. behandelt



Präparat 1.

Hellbraunes leichtes Pulver, ca. 8 g, in Alkohol und Äther schwer oder ganz unlöslich. An der Luft zieht es schnell Wasser an und zerfließt unter Dunkelfärbung. Mit Wasser gibt es eine Emulsion. Stickstoffhaltig, aber ohne Phosphor. Biuret-, Phloroglucin-, Orcin- und Fehlingsche Reaktion negativ. α -Naphthol und Resorcinreaktion positiv.

Präparat 3.

Braun. 58,5 g. Nach längerem Stehen in evakuiertem Exsikkator wird die ursprünglich teigige Masse spröde, harzig.

An der Luft zerfließt sie unter Dunkelfärbung. Sie löst sich in Äther und Benzol mit rotbrauner Farbe und wird daraus durch Aceton niedergeschlagen. Der entstandene Niederschlag löst sich im Überschusse des Lösungsmittels nicht merklich. Ähnlich verhält sich das Präparat gegen Methylacetat. Alkohol gibt eine Fällung, die in großem Überschusse fast vollständig löslich ist. Alle diese Fällungen sind hellgelb, aber sie werden nach kurzer Zeit an der Luft braun. Alkoholische Bleiacetat- und Chlorcadmiumlösungen geben spärliche Niederschläge. Behufs Reinigung wurde die konzentrierte ätherische Lösung mit Aceton versetzt. Dabei bildete sich ein starker hellbrauner Niederschlag, welcher mit Aceton noch einige Male gewaschen wurde. Nach dieser Reinigung wog das Präparat 27,7 g. Es ging also ungefähr die Hälfte in die acetonige Lösung. Das in Aceton unlösliche Präparat enthält 2,26% Phosphor, 1,29% Stickstoff, 2,18% Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet), Jodzahl 44,87.

0,3853 g	verbrauchten nach Neumann ¹⁾	15,91	$n/2\text{NaOH} = 2,29\%$	P
0,2951	»	11,86	»	$= 2,23\%$
0,3358	»	Kjeldahl	0,616	$n/2\text{-HCl} = 1,28\%$
0,2761	»	»	0,538	» $= 1,30\%$

0,4902 g wurden mit 6%iger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen Fettsäuren durch Filtration getrennt und auf 250 ccm aufgefüllt. Davon wurden je 50 ccm zur quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate benutzt. Bei der ersten Bestimmung wurden 0,0412 g Cu = 2,16% und bei der zweiten 0,0419 g Cu = 2,22% Kohlenhydrate erhalten.

0,3569 g verbrauchten 0,1602 g = Jodzahl 44,87.

Das Präparat wurde nachher einer weiteren Reinigung nach Winterstein und Stegmann unterzogen. Das gereinigte Phosphatid, welches sich von dem ungereinigten insofern äußerlich unterscheidet, als es nicht mehr spröde, sondern mehr wachsartig erscheint, enthält 3,46% Phosphor, 1,38% Stickstoff, P : N = 1,0 : 0,89, Basenstickstoff 0,57%, Reststickstoff 0,72%. Kohlenhydrate 3,32% (als Glukose gerechnet), Jodzahl 66,58%, Fettsäuren 51,98%, Jodzahl der Fettsäuren 27,92.

¹⁾ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung org. Verbindungen, II. Aufl., S. 289.

0,3984 g	verbrauchten nach Neumann	25,04	$\frac{n}{2}$ -NaOH	= 3,48 % P
0,3006 »	»	»	»	18,67 » = 3,44 % »
0,3491 »	»	Kjeldahl	0,698	$\frac{n}{2}$ -HCl = 1,40 % N
0,3750 »	»	»	»	0,736 » = 1,37 % »

0,6522 g wurden wie auf S. 11 angegeben hydrolysiert, das Hydrolysat auf 250 ccm aufgefüllt. Davon wurden je 50 ccm zur Bestimmung der Kohlenhydrate verwendet. Bei der ersten Bestimmung wurden 0,0081 g Cu = 3,25 % und bei der zweiten 0,0084 g = 3,39 % Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet) erhalten. Weitere 100 ccm des Hydrolysates wurden noch mit so viel Schwefelsäure versetzt, bis eine ca. 5 % ige Lösung resultierte, und daraus die Basen mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag und das Filtrat wurden nach Kjeldahl quantitativ auf Stickstoff untersucht. Der Niederschlag verbrauchte 0,420 $\frac{n}{2}$ -HCl = 0,57 % Basenstickstoffes und das Filtrat 0,278 $\frac{n}{2}$ -HCl = 0,72 % Reststickstoffes.

0,3049 g verbrauchten 0,2030 g J, Jodzahl 66,58.

0,7665 g wie oben hydrolysiert geben 0,3984 g Fettsäuren = 51,98 %.

0,3984 g Fettsäuren verbrauchen 0,1115 g J, Jodzahl = 27,92 %.

Das saure Hydrolysat gab Resorcin- und v. Baeyersche Reaktion.

Die saure, wässrige Flüssigkeit, welche beim Waschen des Phosphatides resultierte, enthielt Kohlenhydrate (Resorcinreaktion), Stickstoffsubstanzen, aber keinen Phosphor.

Spaltungsversuch mit dem Präparat (3). 4 g des Präparates wurden mit gesättigter Barytlösung 4 Stunden gekocht, die abgeschiedenen Barytseifen abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Untersuchung der Barytseifen. Die trockenen Seifen wurden nach Farnsteiner¹⁾ mit einer Lösung von 5 % Alkohol im Benzol behandelt. Die löslichen Barytseifen wurden in Bleiseifen verwandelt und nach Varrentrapp mit Äther behandelt. In Äther löste sich nur ein sehr geringer Teil der Bleiseifen. Die aus den in Äther löslichen Bleiseifen regenerierte Säure war keine Ölsäure, da sie bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Die in Äther unlöslichen Barytseifen gaben ein Fettsäurengemisch, welches bei 60° C. schmolz und bei 56,5° C. erstarrte. Dasselbe stellt also nach Heintz²⁾ ein Gemisch von

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 2 (1899), S. 1.

²⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten, IV. Aufl., S. 230.

rund 60% Stearin- und 40% Palmitinsäure dar. Die in Benzol-alkohol löslichen Barytseifen gaben grünliche halbflüssige Fettsäure. Sie wurde mit Aceton behandelt; der in Aceton unlösliche Teil enthielt Spuren Phosphor. Der in Aceton lösliche Teil wurde in chloroformiger Lösung nach Farnsteiner¹⁾ bromiert. Das Bromprodukt war in Petroläther löslich und schied sich daraus nicht in Krystallen ab. Somit wäre weder Linol- noch Linolensäure vorhanden. Die Elaidinprobe fiel negativ aus. Jodzahl dieser ungesättigten Fettsäure war 40,03.

0,4263 g verbrauchten 0,17078 g J, Jodzahl 40,03.

Untersuchung der wässerigen barytalkalischen Lösung. Die Lösung wurde zur Trockene eingedunstet und mit absolutem Alkohol behandelt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und das glycerinphosphorsaure Baryum daraus als ein voluminöser amorpher Niederschlag mit Alkohol gefällt. Durch 6maliges Umfällen wurde dasselbe gereinigt. Das gereinigte Salz war schneeweiß; beim Eintrocknen an der Luft wurde es gelblich und hornartig. Bei 105° C getrocknet war es in Wasser ziemlich schwer löslich, nicht hygroskopisch. Die nicht einmal 0,5 g betragende Substanz löste sich in 100 cm Wasser nicht vollständig auf. Wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte auch keine Drehung beobachtet werden. Das Salz wurde auf seinen Gehalt an Baryum und Phosphor untersucht, nachdem es vorher bei 105° bis zum konstantem Gewicht getrocknet worden war.

0,2488 g gaben 0,1739 g $\text{BaSO}_4 = 41,11\%$ Ba und 0,0837 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7 = 9,37\%$.

Für $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ber. 41,10% Ba, 9,27% P
gef. 41,11% Ba, 9,37% P.

Es enthält also $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Die alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit. Das daraus dargestellte Platinsalz scheint ein Gemisch von verschiedenen Platinverbindungen zu sein, welches wegen der geringen Menge der Substanz nicht weiter untersucht wurde.

¹⁾ l. c.

Präparat 5.

Das Präparat ist in absolutem Alkohol nur schwer mit dunkelbrauner Farbe löslich. In wässrigem Alkohol und in Wasser ist es leicht löslich. Es hat trocken ein erdiges bzw. karamellartiges Aussehen, ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Dunkelfärbung. Biuret- und Orcinreaktion negativ. Fehlingsche, α -Naphthol- und Resorcinreaktion positiv. Die Substanz wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet und analysiert.

0,3225 g verbrauchten nach Neumann 1,91 $n/2$ -NaOH = 0,33 % P,
 0,3068 „ „ „ Kjeldahl 1,252 $n/2$ -HCl = 2,86 % N.

Das Präparat wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit Äthyläther gefällt, es bildete sich ein hellbrauner voluminöser Niederschlag. Diese Operation wurde 6 mal wiederholt, um ein reines Präparat zu erhalten, aber ohne Erfolg. Auch mit Strontiumhydroxyd aus alkoholischer Lösung konnte ich keine Abscheidung hervorrufen.

Präparat 8.

Die acetonige Lösung wurde im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedunstet und weiter im Vakuumexsikkator getrocknet. Es resultierte eine dunkelbraune, fast schwarze dickflüssige Masse, welche den eigenartigen Geruch des Rohpräparates trägt (175 g). Das Präparat löst sich etwas trübe in Äther, klar in Alkohol; mit Wasser geschüttelt gibt es eine hellgelbe Emulsion, welche mit verdünnter Salzsäure versetzt Flocken ausscheidet. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Cadmiumchloridlösung einen Niederschlag, mit alkoholischer Bleiacetatlösung sowie mit Methylacetat und Aceton keinen. Das Präparat ist sehr ungesättigt und gibt starke v. Baeyersche Reaktion. Die Substanz enthält 1,75 % Phosphor und 2,84 % Stickstoff; sie stellt also ein flüssiges, in Aceton lösliches Phosphatid dar.

0,4646 g verbrauchten nach Neumann 15,32 ccm $n/2$ -NaOH = 1,83 % P
 0,4864 „ „ „ „ 14,77 „ „ = 1,68 % „
 0,5191 „ „ „ Kjeldahl 4,40 „ $n/4$ -HCl = 2,97 % N
 0,6841 „ „ „ „ 5,31 „ „ = 2,71 % „

Präparat 9.

Nach längerem Stehen im evakuierten Exsikkator ist es in Äther nicht mehr ganz löslich; es scheidet sich ein weißer pulveriger Niederschlag (9b) aus. Die ätherische Lösung zeigt im auffallenden Lichte dunkelgrüne Fluoreszenz; im durchfallenden Lichte ist sie rotbraun. Das trockene Präparat zeigt dieselbe Erscheinung. Es enthält 2,43 % Phosphor, 1,67 % Stickstoff und 18,02 % Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet).

0,6136 g	verbrauchten nach Neumann	27,32	n/2-NaOH = 2,47% P
0,7000 „	„ „ „	30,25	„ = 2,39% „
0,3923 „	„ „ „	Kjeldahl	0,954 n/2-HCl = 1,70% N
0,5353 „	„ „ „	1,250	„ = 1,64% „

0,4256 g wie oben mit 6%iger Schwefelsäure 6 Stunden gekocht, von den Fettsäuren getrennt, auf 250 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung 50 ccm zur Kohlenhydratbestimmung verwendet. 0,0301 g Cu = 1,80% Kohlenhydrate als Glukose gerechnet.

Das Präparat wurde wie das vorige (3) mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser ist stickstoff- und kohlenhydrathaltig und gibt Resorcinreaktion, aber es enthält keinen Phosphor. Das gewaschene Präparat selbst ist in Alkohol sehr schwer löslich; in kochendem Alkohol löst es sich, um sich nach dem Abkühlen wieder auszuscheiden. Das Präparat hat folgende Zusammensetzung: 4,31% Phosphor, 1,56% Stickstoff, P : N = 1,242 : 1, Basenstickstoff 0,50%, Reststickstoff 1,14%, Kohlenhydrate 1,11% (als Glukose), Jodzahl 64,34, Fettsäuren 43,62%, Jodzahl der Fettsäuren 57,05.

0,4124 g	verbrauchten nach Neumann	32,29	n/2-NaOH = 4,34% P
0,4575 „	„ „ „	35,46	„ = 4,29% „
0,3124 „	„ „ „	Kjeldahl	0,750 n/2-HCl = 1,58% N
0,2960 „	„ „ „	0,655	„ = 1,55% „

0,6384 g wurden wie vorher hydrolysiert. In 100 ccm des Hydrolysates wurden Basen mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag verbrauchte 0,258 n/2-HCl = 0,51% Basenstickstoff und das Filtrat verbrauchte 0,582 n/2-HCl = 1,14% Reststickstoff. 50 ccm des Hydrolysates reduzieren das erstemal 0,0020 g Cu = 0,96%, das zweitemal 0,0028 g Cu = 1,27% Kohlenhydrate (als Glukose).

Die Fettsäuren, welche bei dieser Hydrolyse resultierten, wogen 0,2785 g = 43,62% Fettsäuren. Diese Menge Fettsäuren bei 105° C. getrocknet verbrauchen 0,1591 g J, Jodzahl = 57,05.

0,5834 g Substanz verbrauchen 0,3754 g J, Jodzahl 64,34.

Das saure Hydrolysat zeigt Resorcin- und v. Baeyer-sche Reaktion.

Spaltungsversuch mit dem Präparat (9). 10 g Substanz wurden in 5%iger wässrig-alkoholischer Salzsäure zuerst 2 Stunden am Wasserbade, dann 6 Stunden an freier Flamme hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde nach dem Ausschütteln mit Petroläther zuerst mit Bleiacetat gereinigt, dann mit Baryt alkalisch gemacht und nach Entfernung des Über-

schüssigen Baryums mit CO_2 filtriert und eingedunstet, der Rückstand mit 96%igem Alkohol aufgenommen, und die alkoholische Lösung zur Fällung der Basen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt. Nach dem Umkrystallisieren wurde das Salz mit H_2S zersetzt, das Filtrat mit HCl eingedunstet im Vakuum getrocknet, und dann mit absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung gibt mit Platinchlorid einen Niederschlag der nach dem Umkrystallisieren Krystalle mit folgendem Platingehalte lieferte.

0,4047 g gaben 0,1271 g Pt = 31,39 %,

0,3524 „ „ 0,1095 „ „ = 31,09 %.

Cholinplatinchlorid ber. 31,61 %,

gef. 31,24 %.

Der Petrolätherauszug hat gelbe Farbe. Die Fettsäuren wurden nach Farnsteiner in Ba-Seifen umgewandelt und mit Alkohol-Benzolgemisch behandelt. Die in diesem Gemisch lösliche Fraktion lieferte Fettsäuren, welche nicht mit salpetriger Säure erstarren. Die Jodzahl ist 50,68.

1,1603 g verbrauchten 0,5705 g J, Jodzahl 49,20,

0,8577 „ „ 0,4474 „ „ 52,16.

Die in Alkohol-Benzolgemisch unlösliche Fraktion wurde in Bleisalze umgewandelt und mit Äther behandelt; der größte Teil blieb ungelöst. Die daraus gewonnenen Säuren sind fest. Die lösliche Fraktion ist äußerst klein. Es resultieren nur Tropfen Fettsäuren die mit salpetriger Säure nicht erstarren.

Präparate 9a, 10a, 9b.

Präparat (9a) und (10a) sind weiß, krystallinisch. (9b) ist hellbraun (verunreinigt durch beigemengtes Phosphatid). (9a) und (10a) wurden vereinigt und in Wasser aufgelöst. Die Lösung konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Präparat reduziert Fehlingsche Lösung und gibt Resorcinreaktion. Die wässrige Lösung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure braune Zone und mit Kalilauge gekocht bräunt sie sich. Mit asymmetrischem Methyl-phenyl-hydrazin nach Neuberg¹⁾ bildet sich kein Niederschlag. Das Präparat wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit Äthyläther gefällt; es bildet sich ein schneeweißer, voluminöser, flockiger Niederschlag. Nach 6 maligem Umfällen wurde der amorphe

¹⁾ Deutsche Vereinszeitschrift (1902) S. 237; zit. nach Rümpler, Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation. Braunschweig 1906, S. 607.

Niederschlag bei 100° C. getrocknet (bei 100° C. ist das Präparat weich), zerrieben und noch über H_2SO_4 getrocknet. $[a]_D = + 34,54^\circ$.

Präparat 11.

Braun, 85 g. Nach längerem Stehen im Exsikkator wachsartig. An der Luft zerfließt es unter Dunkelfärbung. Es löst sich (nicht ganz klar) in Alkohol, Äther, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe und wird daraus durch Aceton und Methylacetat niedergeschlagen. Die Niederschläge sind hellgelb und werden schnell an der Luft braun.

Das Präparat enthält 2,88% Phosphor, 1,62% Stickstoff, 11,32% Kohlenhydrate (als Glukose).

0,4288 g	verbrauchten nach Neumann	22,18	$n/2$ -NaOH	= 2,87 % P
0,3335	"	"	"	"
0,3335	"	17,37	"	= 2,89 % "
0,4486	"	"	Kjeldahl	1,072 $n/2$ -HCl = 1,67 % N
0,3488	"	"	"	"
0,3488	"	0,796	"	= 1,58 % "

0,4493 g wurden wie vorher hydrolysiert, das Hydrolysat auf 250 ccm aufgefüllt. 50 ccm des Hydrolysates reduzieren das erstemal 0,0205 g Cu = 11,6%, das zweitemal 0,0195 g Cu = 11,04% Kohlenhydrate (als Glukose gerechnet).

Das Präparat wurde wie die vorherigen (3) und (9) gewaschen. Die schwefelsaure wässrige Lösung enthielt Stickstoff und Kohlenhydrate, aber keinen Phosphor. Die ätherische Phosphatidlösung wurde mit Na_2SO_4 entwässert, eingedunstet und im Vakuum getrocknet. Das rotbraune harzartige Präparat reagiert sauer gegen Lackmus. Seine alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Chlorcadmium- und Bleiacetatlösung weißen flockigen Niederschlag.

Das gereinigte Präparat hat folgende Zusammensetzung: 3,30% Phosphor, 1,46% Stickstoff, P : N = 1 : 0,98, Basenstickstoff 0,81%, Reststickstoff 0,73%, P : Basenstickstoff : Reststickstoff = 3,68 : 2 : 1,8, Kohlenhydrate (als Glukose) 5,80%, Jodzahl 54,91, Fettsäuren 73,48%, Jodzahl der Fettsäuren 87,28.

0,5414 g	verbrauchten nach Neumann	32,22	$n/2$ -NaOH	= 3,30 % P
0,5403	"	"	"	"
0,5403	"	32,19	"	= 3,30 % "
0,7163	"	"	Kjeldahl	1,432 $n/2$ -HCl = 1,40 % N
0,47163	"	"	"	"
0,47163	"	1,032	"	= 1,52 % "

0,9120 g wurden wie früher hydrolysiert, das Hydrolysat von Fettsäuren getrennt und auf 250 ccm aufgefüllt. 50 ccm des Hydrolysates

reduzierten das erstemal 0,0205 g Cu = 5,71 %, das zweitemal 0,0212 g = 5,92 % Kohlenhydrate (als Glukose). In 100 ccm der Lösung wurden Basen wie vorher gefällt. Der Niederschlag verbrauchte nach Kjeldahl 0,420 n/2-HCl = 0,81 % Basenstickstoff, das Filtrat verbrauchte 0,378 n/2-HCl = 0,73 % Reststickstoff. Fettsäuren, welche bei der Hydrolyse resultierten, wogen 0,4818 g = 73,48 % Fettsäuren. Dieselbe Menge Fettsäuren bei 100° C. getrocknet verbrauchten 0,4206 g J, Jodzahl 87,28.

0,4055 g Substanz verbrauchten 0,2226 g J, Jodzahl 54,01.

Spaltungsversuche mit dem Präparat (11). Ca. 44 g des gereinigten Präparates wurden in ca. 800 ccm 80%igem Alkohol, welcher 5 % HCl enthielt, zuerst während 2 Stunden am Wasserbade erwärmt, nachher während 8 Stunden am Baboschen Trichter gekocht. Die abgekühlte rotbraune Flüssigkeit wurde mit Petroläther (30—50° Siedepunkt) ausgeschüttelt.

Der Petrolätherauszug wurde bei 20—30° C. und ca. 100 mm eingedunstet, wobei ein hellbrauner Sirup resultierte. Das Fettsäuregemisch wurde nach Farnsteiner¹⁾ in Bleisalze verwandelt und mit siedendem Benzol behandelt. Unlöslich: gesättigte Säuren; löslich: ungesättigte Säuren. Die ungesättigten Säuren wurden aus den Bleiseifen regeneriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren dabei 0,5 g blendend weißes Fettsäuregemisch, welches bei 60° C. schmolz und bei 54,5° C. erstarrte und somit aus rund 20 % Stearinsäure und 80 % Palmitinsäure besteht. Die in Benzol löslichen Bleiseifen wurden wie vorher in Ba-Seifen übergeführt und mit Benzol, welches 5 % Alkohol enthielt, digeriert. Dabei blieb nur ein geringer Teil Seifen ungelöst zurück. Aus dem unlöslichen Rückstande wurde nur wenig Säure in Form eines Öltropfens abgeschieden. Das Öl erstarrt nicht deutlich mit salpetriger Säure. Die in Benzolalkohol löslichen Ba-Seifen geben regeneriert ein gelbes Öl. Ein Teil dieses Öles wurde in chloroformiger Lösung bromiert. Das Bromprodukt bildete ein rotbraunes Öl, welches in Petroläther löslich war. Aus der Lösung schieden sich keine Krystalle ab. Das Öl wurde für die Analyse bei 100° C. getrocknet.

0,9041 g	neutralisierten	5,49 ccm	n/10-NaOH.	Molekulargewicht	1644.
1,2947	"	"	"	"	1695.

¹⁾ l. c.

0,3648 g gaben nach Pringsheim¹⁾ verbrannt 0,2294 g AgBr = 26,76% Br.
0,2909 „ „ „ „ „ 0,1879 „ „ = 27,49% „

Durchschnitt: 1670 Molekulargewicht, 27,12% Br. Aus dem Bromgehalt berechnet sich die Jodzahl 43,05.

Der andere Teil der ungesättigten Säuren wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert.²⁾ Das Oxydationsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, hellgelb und scheidet keine Krystalle ab.

0,3625 g verbrauchten 4,77 ccm $\frac{N}{10}$ -NaOH. Molekulargewicht 760,2.

Das saure Hydrolysat. Die salzsaure rotbraune Lösung wurde portionsweise bei 30—40° C. und ca. 70 mm Druck eingengt, der Rückstand mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und wieder eingedunstet, um die Salzsäure möglichst zu entfernen. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde von einem kleinen Rückstande durch Filtration getrennt und das Filtrat so lange mit wässriger Bleiacetatlösung versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildete.

Der Bleiniederschlag wurde mit Wasser verrieben und mit Schwefelwasserstoff entbleit. Das eingedunstete Filtrat wurde mit Barytlösung eben alkalisch gemacht. Dabei schied sich ein weißer Niederschlag aus, der nur teilweise in Salpetersäure löslich war. Er bestand aus Baryumsulfat (vermutlich herrührend von adhärierendem Natriumsulfat, welches zum Trocknen der ätherischen Phosphatidlösung verwendet wurde) und Baryumphosphat — ein Zeichen, daß die Säurehydrolyse des Präparates teilweise auch bis zur freien Phosphorsäure führte.

Das eingedunstete Filtrat gab mit Alkohol viel weißen phosphorfreien Niederschlag, der aus Baryumacetat bestand. Nach der Angabe Fränkels³⁾ sollte im Bleiniederschlage die Glycerinphosphorsäure vorkommen, was hier nicht der Fall war.

Das bleihaltige Filtrat wurde auch mit Schwefelwasserstoff entbleit und auf ca. $\frac{1}{2}$ l eingedunstet. Aus der Lösung wurden die Basen wie gewöhnlich mit Phosphorwolframsäure gefällt.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 36 (1903), S. 4244.

²⁾ Vgl. auch Benedikt-Ulzer, l. c., und Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden; 2. Bd., S. 231.

³⁾ l. c.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit Baryt zersetzt, das Baryum mit Kohlensäure entfernt, ein kleiner Teil der Lösung wurde nach Schulze¹⁾ auf Alloxur- und Hexonbasen geprüft. Nachdem die Abwesenheit dieser Basen konstatiert worden, wurde die Lösung mit überschüssiger Salzsäure am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die erhaltenen Chloride der Basen wurden dann mit Weingeist behandelt und die Lösung mit Mercurichlorid versetzt. Der Niederschlag wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Mercurichlorid gereinigt, dann mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand im Vakuum-exsikkator vollständig ausgetrocknet, dann mit kaltem absoluten Alkohol behandelt; es ging dabei alles in Lösung über. Die alkoholische Lösung wurde neuerdings eingedampft, getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt, wobei sich wieder alles auflöste. Trigonellin und Betain waren somit hier nicht vorhanden. Die alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildete, der beim Umkrystallisieren zweierlei Krystalle lieferte. Die meisten Krystalle waren bis 1 cm lange Nadeln; außerdem kamen in weit geringerer Menge kleine (nicht über 1 mm Durchmesser) Oktaeder vor. Beide Krystallarten wurden mechanisch möglichst getrennt. Die orangenen langen Nadeln, welche zwischen 235 und 241° C. schmolzen, wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das ausgeschiedene Platin gewogen.

0,1967 g Substanz gaben 0,0645 g Pt = 32,81 % Pt.

Die nach der Schwefelwasserstoffzersetzung resultierende Lösung gab lange weiße, sehr hygroskopische Nadeln. Das Chlorid der Basen ist in absolutem Alkohol löslich, und die Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag. Das Goldsalz bildete kleine gelbe Nadeln (Sp. 252 bis 258° C. u. Zers.).

0,2217 g Substanz bei 105° C. getrocknet gaben 0,0995 g Au
= 44,87 % Au.

Eine andere Fraktion (Sp. 270—273° C. u. Zers.).

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 60 (1909), S. 155 ff.

0,1732 g Substanz bei 105° C. getrocknet gaben 0,0778 g Au
= 44,92 % Au.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren des Platinsalzes aus sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure bildeten sich große, kurze Prismen mit einem konstanten Schmelzpunkte (250 bis 252° C.). Das Filtrat nach der Quecksilberfällung enthielt auch Basen, welche mit den vorherigen gleiche Eigenschaften zeigen. Das daraus dargestellte Platinsalz schied zweierlei Krystalle aus: orangegelbe lange Nadeln und kleine Oktaeder, welche voneinander mechanisch getrennt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren der ersteren bildeten sich schöne kurze Prismen, welche bei 250—252° C. schmolzen.

0,1570 g Substanz bei 105° C. getrocknet gaben 0,0510 g Pt
= 32,48 % Pt.

Die bei dieser Bestimmung resultierende Chloridlösung gab eingedunstet Krystalle, die in absolutem Alkohol löslich waren und mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag gaben, trotzdem sie aus dem Quecksilberchloridfiltrate gewonnen wurden. Das daraus dargestellte Goldsalz bildet kleine Nadeln (Sp. 269—277° C. u. Zers.).

0,1587 g Substanz bei 105° C. getrocknet gaben 0,0702 g Au
= 44,22 % Au (Analysenfehler?).

Aus der Mutterlauge, welche beim Umkrystallisieren der Quecksilberfällung resultierte, konnte ich noch viel des Platindoppelsalzes (Sp. 250—252° u. Zers.) isolieren.

Diese drei Fraktionen der Platindoppelsalze wurden, da sie sich als identisch erwiesen, vereinigt; durch fraktionierte Krystallisation von noch wenig symmetrischen Krystallen, die in kaltem Wasser viel schwerer löslich sind, als die Prismen, getrennt und mit folgenden Resultaten untersucht¹⁾ (Sp. 250 bis 255° u. Zers.):

0,1776 g	bei 105°	getr.	0,1230 g	CO ₂ ,	0,0704 g	H ₂ O,	0,0584 g	Pt
0,1909	»	»	»	0,1318	»	CO ₂ ,	0,0752	»
						H ₂ O,	0,0631	»
0,1690	»	»	»	7,3	ccm,	13° C.,	758.	

¹⁾ Diese Analysen wurden in liebenswürdigster Weise von Herrn Prof. Marek im Laboratorium der kgl. Gewerbeschule in Zagreb (Agram) ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danke.



ber. C 18,42, H 4,47, N 4,78, Pt 33,30, O 2,73, Cl 36,29

gef. » 18,88, » 4,44, » 5,08, » 32,88, » — » —

» 18,82, » 4,41, » — » 33,06, » — » —

R. Lucius¹⁾ stellte synthetisch das Hexamethyltrimethylendiammoniumchlorid (Bischlormethylat des α , γ -Bisdimethylaminopropans) dar, dessen Platindoppelsalz $\text{C}_9\text{H}_6[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{PtCl}_6 = \text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ wasserfrei in orangeroten Blättchen aus heißem Wasser krystallisiert und bei 274—275° C. unter Zersetzung schmilzt. Ich behalte mir vor, zu untersuchen, ob meine Base mit dieser synthetischen identisch ist, womit auch die Frage ihrer Konstitution erledigt wäre.

Einige ausgesuchte Krystalle (Schmelzp. 250—252° C.) des Platindoppelsalzes wurden in liebenswürdiger Weise auf mein Ersuchen von Herrn Dr. Fran Tućan-Zagreb (Agram) untersucht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke. Das Ergebnis dieser Untersuchung war folgendes: «Zur Untersuchung gelangten drei kleine Krystalle, deren Flächen matt waren und deshalb schwache, oder auch gar keine Signale lieferten. Die Krystalle, welche tafelig ausgebildet sind, gehören nach den krystallographischen und optischen Untersuchungen dem triklinen System an. Herrschende Formen sind: c (001), a (100), b (010); dieselben lieferten ziemlich gute Signale; c (001) ist die größte Fläche. Neben diesen Formen kommen noch immer m' ($\bar{1}10$), π' ($\bar{1}11$), q (011); ρ' ($\bar{1}01$), und r (101) sind etwas seltener.

$$a : b : c = 0,36857 : 1 : 0,83905$$

$$\alpha = 55^\circ 38' 34'', \beta = 108^\circ 15' 54'', \gamma = 112^\circ 23' 14''$$

Beobachtet:

Berechnet:

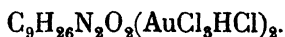
$a : b = (100) : (010) =$	$61^\circ 2'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$90^\circ 3' 20''$	—
$b : c = (100) : (001) =$	$119^\circ 37'$	—
$\rho' : c = (\bar{1}01) : (001) =$	$59^\circ 38'$	—
$\rho' : a' = (\bar{1}01) : (\bar{1}00) =$	$30^\circ 24'$	—
$\rho' : m' = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	—	$85^\circ 25' 40''$

¹⁾ Arch. d. Pharmacie, Bd. 245 (1907), S. 249.

Beobachtet:	Berechnet:
$\rho' : \pi' = (\bar{1}01) : (\bar{1}11) =$ —	52° 48' 50"
$m' : b = (\bar{1}10) : (010) =$ 52° 20' 40"	—
$m' : \pi' = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$ 62° 24' 40"	—
$m' : q = (\bar{1}10) : (011) =$ 87° 0' 37"	84° 13' 17"
$q : c = (011) : (001) =$ 60° 31'	—
$q : b = (011) : (010) =$ 59° 6'	—
$q : \pi' = (011) : (\bar{1}11) =$ 52° 42'	52° 37' 10"
$q : a = (011) : (100) =$ 60° 58'	61° 3'
$q : r = (011) : (101) =$ 48° 11'	47° 43' 30"
$\pi' : c = (\bar{1}11) : (001) =$ 58° 44' 20"	—
$\pi' : b = (\bar{1}11) : (010) =$ 84° 18'	—
$\pi' : a' = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$ —	61° 27' 15"
$c : \mu = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ 58° 40' 20"	—
$r : b = (101) : (010) =$ 79° 52'	—
$r : a = (101) : (100) =$ 29° 53'	—
$r : c = (101) : (001) =$ 60° 10'	—

Unter dem Mikroskope beobachtet man, daß die Krystalle optisch zweiachsig und positiv sind; die Lichtbrechung ist sehr stark. Erste positive Bisektrix tritt auf die Fläche a (100) aus; die Achsenebene bildet mit der Basis einen kleinen Winkel (ca. 10°); der Achsenwinkel scheint klein zu sein. »

Das Goldsalz hat die Zusammensetzung:



Au gefunden 44,90%, berechnet 45,11%. Schmelzp. 269–272° C. (bisweilen auch 252–258°).

Die so definierte Base nenne ich Vidin (siehe S. 4).

Die Base, die in kleinen Mengen vorkommt, wurde als Platinsalz umkrystallisiert und bildete dabei gelbe Oktaeder, welche sich bei ungefähr 250°, ohne zu schmelzen, zu zersetzen beginnen. Im Gegensatz zu Vidinplatinchlorid sind sie in kaltem Wasser schwer löslich.

Das Phosphorwolframsäurefiltrat wurde mit Baryt von Phosphorwolfram- und Schwefelsäure befreit, das überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und die neutrale Flüssigkeit am Wasserbade eingedunstet. Beim Eindunsten

wurde die Flüssigkeit mit Baryt stets neutral gehalten. Dabei schieden sich Krystalle von Baryumacetat ab, welche abfiltriert wurden. Die konzentrierte Lösung gab mit absolutem Alkohol reichlich hellgelben Niederschlag von Baryumglycerophosphat. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol wieder gefällt; das Filtrat wurde mit obiger alkoholischer Lösung zusammengebracht und eingedunstet. Es enthielt Kohlenhydrate und nichtbasische Stickstoffverbindungen, welche nicht weiter untersucht wurden, da sie nicht in krystallisationsfähige Verbindungen übergeführt werden konnten.

Das Baryumglycerophosphat wurde durch 7-maliges Umfällen gereinigt, bis der amorphe Niederschlag ganz weiß erschien. Bei 105° C. getrocknet, bildete er ein weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, welches nicht hygroskopisch und sehr schwer in Wasser löslich war. Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösung zeigte in einem 4-dm-Rohr in einem Lippichschen Apparat keine Drehung. Das Salz wurde bei 105° C. getrocknet und wie folgt untersucht:

0,3548 g	gaben	0,2623 g	BaSO ₄	=	43,50 %	Ba
0,2898	>	>	0,2144	>	>	= 43,53 % >
0,1615	>	>	0,0562	>	Mg ₂ P ₂ O ₇	= 9,69 % P
0,3598	>	>	0,1249	>	>	= 9,67 % >

Berechnet für C₃H₇O₆PBa · 1/2 H₂O: 43,42 % Ba, 9,79 % P,
 Gefunden > > > 43,51 % > 9,68 % >

Das Salz enthält also 1/2 Mol. Krystallwasser. Das Zinksalz der Glycerinphosphorsäure bildet mikroskopische sternförmige Krystalldrüsen.

Nachdem ich mit der Untersuchung des Präparates (11) fertig war, bemerkte ich, daß dasselbe nicht mehr in Äther löslich war; es schied einen weißen pulverigen Niederschlag aus, der an der Luft schnell Wasser anzieht und eine gelbliche pastöse Masse bildet. Der Niederschlag enthielt etwas Phosphor, reduzierte stark Fehlingsche Lösung und zeigte starke Resorcinreaktion. Der in Äther lösliche Teil des Präparates löste sich nicht mehr in Alkohol vollständig auf. Der im Alkohol lösliche Teil wurde 5 mal mit Wasser gewaschen und auf Kohlenhydrate wie folgt geprüft:

0,3542 g Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet, 6 Stunden mit 6%iger Schwefelsäure gekocht, von den Fettsäuren getrennt, auf 250 ccm aufgefüllt, davon

50 ccm reduzierten 0,0036 g Cu = 2,68 % Kohlenhydrate

50 „ „ 0,0045 „ „ = 3,25 % „

Durchschnitt 2,96 %.

Präparat 12

scheint mit 8 identisch zu sein.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung der Phosphatidpräparate übersichtlich dargestellt.

	Präparat 3	Präparat 9	Präparat 11
Phosphor	3,46 %	4,31 %	3,30 %
Stickstoff	1,38 %	1,56 %	1,46 %
P : N	1 : 0,89	1,242 : 1	1 : 0,98
Basenstickstoff . .	0,57 %	0,50 %	0,81 %
Reststickstoff . . .	0,72 %	1,14 %	0,73 %
Kohlenhydrate (als Glukose)	3,32 %	1,11 %	5,8 (2,96 %)
Jodzahl	66,58	64,34	54,91
Fettsäuren	51,98 %	43,62 %	73,48 %
Jodzahl der Fettsäuren	27,92	57,05	87,28
Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren	40,03	50,68	43,05
Spaltungsprodukte:			Freie Phosphorsäure
	Glycerinphosphorsäure	—	Glycerinphosphorsäure
	Stearinsäure	Stearinsäure	Stearinsäure
	Palmitinsäure	Palmitinsäure	Palmitinsäure
	Ungesättigte Fettsäure	Ungesättigte Fettsäure	Ungesättigte Fettsäure
	Organische Base (nicht untersucht)	Cholin	Vidin

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung vom Prof. E. Winterstein im Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich begonnen. Ein großer Teil dieser Arbeit ist hier ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. E. Winterstein für die Überlassung des Ausgangsmaterials für diese Untersuchung, sowie für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen Dank auszusprechen.
