

XXXIII.

(Arbeiten aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie
zu Straßburg.)

Nr. 206. Beobachtungen über die Zersetzlichkeit des Lecithins.

Von

W. Heubner.

Das große Interesse, das gegenwärtig dem Lecithin in der medizinischen Literatur entgegengebracht wird, veranlaßt mich, zwei kleine, gelegentliche Beobachtungen mitzuteilen, die von neuem dartun, ein wie labiles Gebilde das Lecithinmolekül ist.

I. Erhitzen mit Alkohol.

Das Vorkommen stickstofffreier, phosphorhaltiger, ätherlöslicher Substanzen in alkoholischen Pflanzenextrakten ließ an die Möglichkeit denken, daß beim Kochen mit Alkohol aus unreinem „Lecithin“ stickstoffhaltige Gruppen abgespalten würden. In der Tat bestätigte sich diese Vermutung.

Ein von E. Merck bezogenes Präparat „Ovolecithin“ wurde nach Neumann auf Phosphor, nach Kjeldahl auf Stickstoff analysiert. 0,2366 g verbrauchten 15,4 ccm $\frac{1}{2}$ n NaOH = 0,0085 g P : 3,60 Proz. P. 0,7059 g „ 4,7 ccm $\frac{1}{5}$ n H₂SO₄ = 0,0132 g N : 1,86 Proz. N. Distearyllecithin C₄₄H₈₈NPO₉ vom Molekulargewicht 806 würde theoretisch 3,85 Proz. P und 1,74 Proz. N erfordern; das reinste Lecithin Erlandsens¹⁾ enthielt 3,95 Proz. P und 1,87 Proz. N.

Von dem analysierten Präparat wurden 7,75 g in 150 ccm Petroläther (Gasolin) gelöst, dreimal mit 100 ccm 1 prozentiger Salzsäure, danach dreimal mit destilliertem Wasser durchgeschüttelt. Verdünnte kalte Säure spaltet selbst bei mehrtägiger Einwirkung

1) Untersuchungen über die lecithinartigen Substanzen des Myocardiums und der quergestreiften Muskeln. — Zeitschr. f. physiol. Chemie 51, 1907, S. 71, 108 ff.

keine merkbaren Mengen der Base ab ¹⁾. Die wässerigen Lösungen wurden zusammengegossen, durch Papier filtriert, das kolloidal gelöste Lecithin wurde durch Schütteln mit 3 g Tierkohle während einiger Minuten größtenteils niedergerissen; das Filtrat opaleszierte nur noch sehr schwach. Es wurde auf dem Wasserbad eingetrocknet, der Rückstand in 10 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung nochmals filtriert. Darin ergab die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 0,0017 g N = 0,022 Proz. (verbraucht 0,6 ccm $\frac{1}{5}$ n H₂SO₄).

Von dem gleichen Präparat Ovolecithin wurden 6,20 g mit 100 ccm 95prozentigen Alkohols dreimal 12 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Danach wurde der Alkohol fast vollständig abdestilliert, der Rückstand in 150 ccm Gasolin aufgenommen und genau in der gleichen Weise, wie vorher beschrieben, mit Säure ausgeschüttelt und weiter behandelt. Nur wurde der Eindampfungsrückstand zunächst mit 10 ccm Alkohol aufgenommen. Davon wurde die Hälfte nochmals zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Kjeldahlbestimmung vorgenommen. 5 ccm der alkoholischen Lösung wurden mit überschüssigem, alkoholischen Platinchlorid versetzt, der Niederschlag gründlich mit Alkohol ausgewaschen, vom Filter quantitativ in Wasser gelöst, in einem Tiegel mit etwas Salzsäure eingedampft, gewogen, schließlich verbrannt und wiedergewogen:

verbraucht 1,25 ccm $\frac{1}{5}$ n H₂SO₄ = 0,0035 g N

Platinsalz trocken = 0,0647 g; darin 0,0258 g Pt.

Die Gesamtmenge des wasserlöslichen Stickstoffs aus 6,20 g Ovolecithin betrug also 0,0070 g N (0,11 Proz.). Aus der gefundenen Menge Platin würde sich die äquivalente Menge Stickstoff zu 0,0074 g (0,12 Proz.) berechnen. Der prozentische Platinegehalt in dem Platinsalz stimmt zwar nicht auf reines Cholinplatinchlorid, beweist aber jedenfalls, daß die gefällten Basen niedriges Molekulargewicht besaßen.

II. Umkristallisieren des Lecithincadmiumchlorids.

Schon Erlandsen ²⁾ hat gezeigt, daß die Chlorcadmiumverbindung des Lecithins durchaus nicht mehr die theoretisch verlangte Konstitution besitzt. Ich glaubte, daß diese Verbindung doch vielleicht eine Möglichkeit bieten würde, zu einem reinen Lecithin zu gelangen, wenn man das reine Doppelsalz von den teilweise zersetzten

1) Gilson. Beiträge zur Kenntnis des Lecithins. — Zeitschr. f. physiol. Chemie 12, 1888, S. 585, 591 ff.

2) loc. cit., S. 116 ff.

Nebenprodukten trennen könnte. Diese Aussicht schien gegeben durch die Angabe von Willstätter und Lüdecke¹⁾, daß sich das Lecithinchlorcadmium in ausgezeichneter Weise aus einem Gemisch von 1 Volumen Essigester, 0,4 Volumen Alkohol und 0,1 Volumen Wasser umkristallisieren läßt.

Chlorcadmium des Handels wurde aus wässrigem Aceton zweimal umkristallisiert und im Vakuumexsikkator 15 Stunden lang getrocknet; danach hatte es einen Chlorgehalt von 38,55 Proz. (theoretisch für CdCl_2 : 38,81 Proz.); seine wässrige Lösung reagierte absolut neutral. Von diesem Präparat wurde eine genau 1 prozentige Lösung in absolutem Alkohol bereitet. — 8,3 g Ovolecithin (das gleiche Präparat von E. Merck wie in den vorhergehenden Versuchen mit 3,60 Proz. P und 1,86 Proz. N) wurden in 120 ccm kalten absoluten Alkohols gelöst und von einigen Flöckchen ungelösten Materials abfiltriert. Zu dem klaren Filtrat wurden 190 ccm der 1 prozentigen Chlorcadmiumlösung gegeben (0,95 Äquivalente CdCl_2 auf 1 Äquivalent N): während der Bildung des feinflockigen Niederschlags wurde lebhaft durchgeschüttelt, darauf sofort zentrifugiert, der Niederschlag auf der Zentrifuge einmal mit absolutem Alkohol gewaschen.

Die Mutterlauge enthielt 1,44 g Trockensubstanz mit 0,032 g P (2,22 Proz.); der Waschalkohol 0,61 g Trockensubstanz mit 0,019 g P (3,14 Proz.). Der Niederschlag wurde in der Essigestermischung heiß gelöst und durch ein erwärmtes Filter filtriert; das klare goldgelbe Filtrat wurde in kühle Temperatur gestellt. Die Ausscheidung erfolgte in gleichmäßig großen, traubenförmig aneingelagerten Kügelchen: 1. Kristallisation. Sie wurde abgesaugt, gewaschen, von neuem in kochender Essigestermischung gelöst, wobei ein schmierig-öliger Bodensatz ungelöst hinterblieb, von dem die überstehende klare Lösung leicht durch Dekantieren und Filtrieren getrennt werden konnte. Beim langsamen Abkühlen schied sich die 2. Kristallisation in Form mikroskopisch kleiner, wohlausgebildeter, nadelähnlicher Kriställchen von einheitlicher Größe aus, die vielfach morgensternartig zusammengelagert waren. Die Kriställchen wurden abgesaugt, mit Essigestermischung gewaschen und nochmals umkristallisiert. Die 3. Kristallisation war in ihrem Aussehen vollkommen identisch mit der zweiten. Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet

1) Zur Kenntnis des Lecithins. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 37, 3, 1904, S. 3755.

(1,5 g). Sie war so gut wie farblos, veränderte sich im Schmelzpunktröhrchen bis 225° kaum, zersetzte sich zwischen 225° und 230° . Dagegen schmolz die Substanz vor dem Lösen in warmer Essigesteremischung, ebenso schien die Abscheidung beim Abkühlen stets zuerst ölig zu erfolgen.

Kristallisation 1 und 3 wurden der Analyse auf Phosphor und Cadmium unterworfen. Die vakuumtrockene Substanz wurde mit dem Neumannschen Säuregemisch (gleiche Teile konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure) verbrannt, die mit Wasser verdünnte Lösung in zwei gleiche Teile geteilt. In der einen Hälfte wurde der Phosphor nach Neumann bestimmt. Die andere Hälfte wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag von Cadmiumsulfid abfiltriert, gewaschen, in Salzsäure gelöst, im Platintiegel eingetrocknet und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behutsam abgeraucht; das gebildete Cadmiumsulfat wurde gewogen.

Die Resultate waren:

1. Kristallisation: 0,2619 g gaben z. Hälfte $0,0362 \text{ g CdSO}_4 = 0,0195 \text{ g Cd}$
verbrauchten z. Hälfte $8,3 \text{ ccm } \frac{1}{n} \text{ NaOH} = 0,0046 \text{ g P}$
3. Kristallisation: 0,1711 g gaben z. Hälfte $0,0303 \text{ g CdSO}_4 = 0,0155 \text{ g Cd}$
verbrauchten z. Hälfte $2,4 \text{ ccm } \frac{1}{n} \text{ NaOH} = 0,0013 \text{ g P}$

Die 1. kuglige Kristallisation enthielt also 3,5 Proz. P und 14,9 Proz. Cd, die 3. nadelförmige 1,6 Proz. P und 19,1 Proz. Cd. Die Theorie würde für ein einfaches Doppelsalz des Distearyllecithins mit einem Äquivalent Chlorcadmium erfordern: 3,13 Proz. P und 11,32 Proz. Cd.

Es geht aus diesen Analysen hervor, daß trotz der schönen Kristallform die Zusammensetzung der Lecithinchlorcadmiumverbindung während des Umkristallisierens fortwährend weitgehende Veränderungen erfährt. Auch der geringste chemische Eingriff scheint mit einer teilweisen Zersetzung des — mindestens im unreinen Zustande — höchst labilen Lecithinmoleküls einherzugehen.
