2 Arten Disaccharidacetat bis zu dem Mannose- und Glukoseacetat führt, daraus muss man sich das Glukomannanmolekül aus 2 Mol Mannoseresten und 1 Mol Glukoserest, wie folgende Schema zeigt, aufgebaut denken.

Über das Vorkommen von Lyso-Lecithin in poliertem Reis.

Von

Motoe IWATA.

(Mitgeteilt von U. Suzuki, Biochemisches Laboratorium des Instituts für
physikalische und chemische Forschung, Tokio.)

(Eingegangen am 9. Mar. 1931)

Wenn polierter Reis mit Wasser gewaschen, getrocknet und wiederholt mit warmem 94 % igem Alkohol extrahiert und der alkoholische Extrakt im Vakuum eingedampft wird, so erhält man einen hellbraunen Sirup, welcher etwa 1% des Ausgangsmaterials beträgt. Der Verfasser hat nun aus diesem alkoholischen Extrakt, ausser Neutralfetten und Fettsäuren, wie Palmitin-, Olein- und Linolsäuren, eine stark hämolytisch wirkende Substanz isoliert und als Lyso-Lecithin identifiziert:

Lyso-Lecithin

Nach Delezenne⁽¹⁾, Belfanti⁽²⁾ und Magistris⁽³⁾ ist Lyso-Lecithin ein Gift, welches durch Einwirkung von Kobragift auf Lecithin entsteht. Das Kobragift selbst enthält kein Gift, sondern es enthält ein wirksames Enzym "Lecithinase", welches aus Lecithin ein Molekül ungesättigter Fettsäure abspaltet und das giftige Lyso-Lecithin liefert.

Es ist eine auffallende Tatsache, dass der Reis eine solche giftige Substanz enthält. Ob es mit dem hypothetischen "Oryzatoxin" von Teruuchi und seinen Mitarbeitern⁽⁴⁾ identisch ist, oder ob es irgendeine Beziehung mit der Beriberi-krankheit des Menschen hat, wie diese Autoren behaupten, muss später untersucht werden.

Isolierung des Lyso-Lecithins.

Zu diesem Zwecke wurde der alkoholische Extrakt unter vermindertem Druck stark eingengt und in eine grössere Menge Äther eingegossen. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und wiederum in Äther eingegossen. Der weisse Niederschlag wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 150 g. aus 70 kg. Reis, was etwa 0,2% des Ausgangsmaterials entspricht.

Dieser Niederschlag wurde nun wieder in warmem, absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und mit einer warmen alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid versetzt, bis es keine Fällung mehr gab. Der Cadmiumniederschlag wurde wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen, in 10- bis 15 fachen Mengen heissem Chloroform suspendiert und mit kleinem Überschuss von 95% igem Alkohol, welcher 15% Ammoniak enthielt, versetzt. Es schieden sich dabei Cadmiumhydroxyd und Ammoniumchlorid als weisser Niederschlag aus. Man filtrierte nun ab und dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck ein; so wurde das rohe Lyso-Lecithin in kristallinischem Zustande erhalten.

Reinigung des Lyso-Lecithins.

Die in oben erwähnter Weise dargestellten Kristalle von Lyso-Lecithin waren sehr hygroskopisch und enthielten noch verschiedene Substanzen als Verunreinigung; sie wurden deshalb wiederholt aus absolutem Alkohol und

(1) Delezenne und Ledebt: C. r. Acad. Sci., **152**, 790, (1910); **153**, 81, (1911); **155**, 1101, (1912); Delezenne und Fourneau: Bull. Soc. Chim., IV, **15**, 421, (1914).

(2) S. Belfanti: Biochem. Zeitschr., **154**, 148, (1924); Zeitschr. f. Immunitätsforschung, **44**, II. 4/5, (1924); **56**, II. 5/6, (1928).

(3) H. Magistris: Biochem. Zeitschr., **210**, 85 bis 119, (1929).

(4) M. Teruuchi: Keio-Igaku, **9**, Nr. 11, (1929).

Chloroform umkristallisiert, um Chlor und Ammoniak vollständig zu entfernen, dann wurde es nochmals in fünffacher Menge warmen Pyridins gelöst und im Exsikkator stengelassen. Es schied sich dabei das Lyso-Lecithin in feinen seidenglänzenden Nadeln aus. Dieser Prozess wurde dreimal wiederholt und schliesslich die Kristallmasse in absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Aceton versetzt und stengelassen. Das Lyso-Lecithin schied sich in Form farbloser langer Nadeln aus, die gesammelt und über Chlorcalcium und dann über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurden.

Das reine Lyso-Lecithin bildet farblose Nadeln; in geschlossenem Röhrchen erhitzt, zersetzt es sich bei 262 bis 264° unter Gasentwicklung. Es ist löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, aber unlöslich in Äther, Petroläther und Aceton. Die wässrige Lösung reagiert gegen Phenolphthalein neutral und hat stark stechenden Geschmack. Wie organische Basen wird es durch Phosphorwolframsäure gefällt. Wenn eine wässrige Lösung des Lyso-Lecithins mit Bariumhydroxyd erwärmt wird, so wird es leicht hydrolysiert und gibt dabei weisse Trübung. Es gibt keine Reaktion der ungesättigten Fettsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker. Ferner gibt es keine Molischsche Reaktion auf Zucker. Mit Cadmiumchlorid oder Platinchlorid bildet es nadelförmige Kristalle.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

1. 1,066 g. Lyso-Lecithin in 25 ccm. Chloroform gelöst, spezifisches Gewicht der Lösung 1,476. Drehung bei 20° und Natriumlicht, im 2-dcm-Rohr 0,4° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -4,52^\circ.$$

Wenn man 0,02 bis 0,1 g. Lyso-Lecithin in Wasser löst und Tauben subkutan einspritzt, so beobachtet man lokale Verblutung und starke Diarrhöe nach 3 bis 4 Stunden. Der Kot ist grünlich gefärbt. Wird dieselbe Dosis einer Maus eingespritzt, so stirbt sie nach 3 bis 12 Stunden. Wenn es aber per os gegeben wird, wirkt es weniger giftig. Wird 0,1 g. Kristall in 1 Liter Wasser gelöst und ein kleiner Goldfisch (15 bis 20 g.) hineingebracht, so scheidet der Fisch schleimige Substanz aus dem Munde und der ganzen Körperoberfläche aus und stirbt innerhalb 1/2 bis 1 Stunde.

Analyse des Lyso-Lecithins.

Präparat I. Viermal aus Pyridin und schliesslich aus heissem Chloroform umkristallisiert, über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknet und analysiert.

1. 0,2299 g.	Substanz :	0,4895 g. CO ₂ ,	0,2033 g. H ₂ O.
2. 0,2151 g.	"	0,4590 g. CO ₂ ,	0,1917 g. H ₂ O.
3. 0,2578 g.	"	nach Kjeldahl 2,73% N.	
4. 0,2517 g.	"	" "	2,53% N.
5. 0,2537 g.	"	0,0540 g. Mg ₂ P ₂ O ₇ =	5,95% P.
6. 0,2492 g.	"	0,0534 g. Mg ₂ P ₂ O ₇ =	5,97% P.

Präparat II. Aus heissem, absolutem Alkohol durch Zusatz von wenig Aceton umkristallisiert, über Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator und schliesslich im Vakuumtrockenapparat getrocknet und analysiert.

1. 0,1821 g.	Substanz :	0,3873 g. CO ₂ ,	0,1586 g. H ₂ O.
2. 0,1841 g.	"	0,3905 g. CO ₂ ,	0,1670 g. H ₂ O.
3. 0,1785 g.	"	0,3802 g. CO ₂ ,	0,1650 g. H ₂ O.
4. 0,1973 g.	"	nach Kjeldahl 2,61% N.	
5. 0,2338 g.	"	0,0527 g. Mg ₂ P ₂ O ₇ =	6,28% P.
6. 0,1920 g.	"	0,0427 g. Mg ₂ P ₂ O ₇ =	6,19% P.

	C	H	N	P	O
Durchschnittswerte der Analysen	58,08	10,01	2,62	6,24	23,05
Berechnet für C ₂₄ H ₅₀ NPO ₈	56,32	9,85	2,74	6,07	25,02
" " C ₂₃ H ₅₀ NPO ₇	58,18	10,10	2,84	6,26	22,63

Hydrolyse des Lyso-Lecithins.

1. *Palmitinsäure.* Zur Isolierung der Palmitinsäure wurden 1,10 g. Lyso-Lecithin in 350 ccm. 10% iger Schwefelsäure gelöst und im Soxhletschen Apparat 24 Stunden mit warmem Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, um Schwefelsäure zu entfernen, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Äthers schied sich die Palmitinsäure in weissen Kristallen aus. Die Ausbeute betrug 0,541 g. oder 97% der Theorie. Schmelzpunkt des gereinigten Präparats 62,5°. Mischprobe mit reiner käuflicher Palmitinsäure ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Säurezahl: 218,6

2. *Cholin.* Das Cholin wurde aus der wässrigen Lösung, nach der Extraktion der Palmitinsäure, mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde in gewöhnlicher Weise durch Baryt zerlegt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat wurde stark eingeeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Cholincarbonat schied sich als farbloser Sirup aus. Ausbeute: 0,265 g. oder 24% des Lyso-Lecithins (theoretisch: 24,65%).

Cholincarbonat wurde zum Pikrat verwandelt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen und aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Gelbe Prismen; Schmelzpunkt 244° (unkorr.). Mit reinem Cholinpikrat gemischt, zeigte der Schmelzpunkt keine Erniedrigung.

3. *Glycerophosphorsäure*. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit Baryt neutralisiert, abfiltriert, zu einem Sirup eingedampft und in eine grössere Menge Alkohol eingegossen. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser schwer löslich war. Er gab keine Reaktion auf Zucker und enthielt Phosphor und Barium, aber keinen Stickstoff; so wurde es als Bariumsalz der Glycerophosphorsäure identifiziert. Wegen Mangel an Material wurde es nicht analysiert.

Über die chemischen Bestandteile des Tabaks.

1. Mitteilung. Über die organischen Basen und Säuren der frischen Tabakblätter.

Von

Kazuo YAMAFUJI.

(Aus dem Agrikulturchem. Laboratorium der Landw. Abteilg. der Kyushu Kaiserl. Univ.)

(Eingegangen am 27. Dezember. 1930)

A. Die organischen Basen.

3kg. frisch gepflückter Tabakblätter wurden im Wasserdampfschrank 1/2 Stunde erhitzt und dann unter starken Sonnenstrahlen schnell getrocknet. Die quantitative Bestimmung ergab (nach Igaki):

bezogen auf:	Frischgewicht %	Trockensubstanz %
Gesamtstickstoff.	0.55	3.26
Eiweisstickstoff.	0.33	2.03
Basenstickstoff.	0.096	0.57
Nitratstickstoff.	0.025	0.15
Nikotin.	0.357	2.12

Die Wasserauszüge dieser Tabakblätter wurden mit Bleiazetat und Bleiessig gefällt, das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und stark eingengt.

Die Lösung wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und im Wasserdampf-