

# Ueber das Vorkommen von Cholin in Keimpflanzen.

Von

**E. Schulze.**

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)  
(Der Redaction zugegangen am 10. März 1887.)

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Keimpflanzen, deren Untersuchung mich und meine Mitarbeiter eine Reihe von Jahren hindurch beschäftigt hat, sind auch in dieser Zeitschrift schon mehrmals der Gegenstand von Mittheilungen gewesen; so enthält z. B. das erste Heft des laufenden Bandes eine Abhandlung über eine in Lupinen- und Kürbiskeimlingen sich findende stickstoffreiche Base, welche ich unter Mitwirkung von E. Steiger untersucht und mit dem Namen Arginin belegt habe<sup>1)</sup>; andere Mittheilungen über jene Keim-

---

<sup>1)</sup> In der oben erwähnten Abhandlung (auf S. 61) habe ich dem Arginin weit mehr Aehnlichkeit mit dem Kreatinin als mit irgend einer Pflanzenbase zugesprochen. Diese Behauptung mag vielleicht als eine nicht genügend gestützte erschienen sein; denn die meisten der an der citirten Stelle als gemeinsam für das Arginin und das Kreatinin aufgeführten Eigenschaften kommen ja auch manchen anderen Basen zu. Ich will daher hier noch darauf aufmerksam machen, dass das Arginin auch in seinem Verhalten gegen Baryhydrat und gegen salpetrige Säure Aehnlichkeit mit dem Kreatinin zeigt, dass es dem letzteren ferner im Stickstoffgehalt (= 32,18%) nahe steht und schon durch diesen hohen Stickstoffgehalt sich von den sog. Alkaloiden unterscheidet. Von den stickstoffreichen Basen der Hypoxanthin- und Xanthin-Gruppen, welche ja neuerdings mehrfach im Pflanzenorganismus gefunden worden sind, weicht das Arginin in seinem Verhalten in manchen Punkten so weit ab, dass von einer Aehnlichkeit mit diesen nicht gesprochen werden kann.

pflanzenbestandtheile habe ich früher im Journal für practische Chemie gemacht. Es erschien mir wünschenswerth, zur Vervollständigung dieser Arbeiten auf die Keimpflanzenextracte die Methoden anzuwenden, welche L. Brieger<sup>1)</sup> zur Isolirung stickstoffhaltiger Basen mit Erfolg benutzt hat, und mit Hülfe derselben insbesondere die Frage zu entscheiden, ob in den Keimpflanzen Cholin<sup>2)</sup> enthalten ist.

Für meine Versuche verwendete ich die Mutterlaugen, welche bei Verarbeitung der aus den Axenorganen etiolirter Lupinen- und Kürbiskeimlinge dargestellten weingeistigen Extracte auf Amidosäuren übrig geblieben waren. Diese Extracte (dargestellt durch Behandlung der feingepulverten lufttrocknen Axenorgane mit heissem Weingeist von 90—92 Volumenprocent) waren nach dem Verjagen des Weingeistes mit Wasser verdünnt, dann durch Versetzen mit Bleiessig gereinigt, hierauf mittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und bis zum Syrup eingedunstet worden. Dieser Syrup hatte beim Stehen Ausscheidungen von Amidosäuren geliefert, welche sich bei weiterem Verdunsten der Flüssigkeit noch vermehrten. Schliesslich waren dickflüssige Mutterlaugen übrig geblieben, welche bei langsamem Verdunsten salbenartige Consistenz annahmen. Diese Mutterlaugen behandelte ich nun mit heissem Weingeist, welchem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt war. Der grösste Theil der Substanz löste sich auf; zurück blieb eine braune zähe Masse. Die davon abgegossene Flüssigkeit lieferte beim Erkalten eine der Quantität nach nicht bedeutende krystallinische Ausscheidung. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit versetzte ich mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Es entstand ein Niederschlag, welcher nach mehrtägigem Stehen abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte beim Stehen weitere Ausscheidungen; dieselben wurden gesammelt und mit der ersten vereinigt. Ich

<sup>1)</sup> Untersuchungen über Ptomaine, Berlin bei Hirschwald, 1884—1886.

<sup>2)</sup> Dessen Vorkommen in Keimpflanzen nicht unwahrscheinlich erschien, nachdem es im Hopfen und neuerdings von L. Brieger (diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 184) auch im Mutterkorn nachgewiesen worden ist.

kochte dieselben, nachdem sie mit verdünntem Weingeist gewaschen und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit worden waren, mit Wasser aus. Ein Theil löste sich auf; es blieb ein bräunlich gefärbter Rückstand. Die Lösung lieferte beim Erkalten Ausscheidungen, welche zum grössten Theil krystallinisch waren. Ich habe dieselben nicht für sich allein weiter verarbeitet, da es sich zeigte, dass die Mutterlauge ein in Wasser leicht lösliches Quecksilberdoppelsalz entweder gar nicht oder doch wenigstens nur in ganz unwesentlicher Quantität enthielt; vielmehr habe ich die ganze, beim Auskochen des Quecksilberchlorid-Niederschlags mit Wasser erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Quecksilber befreit, dann auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein starker gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und sodann zwischen Fliesspapier abgepresst wurde <sup>1)</sup>).

Im Folgenden will ich nun zunächst die Resultate mittheilen, welche bei Untersuchung des Golddoppelsalzes der Base aus Lupinenkeimlingen erhalten wurden. Da dieses Salz beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich ein wenig zersetzte (vermuthlich nur desshalb, weil es noch Unreinigkeiten enthielt), so zerlegte ich eine Portion desselben durch Schwefelwasserstoff, concentrirte die vom Schwefelgold abfiltrirte Flüssigkeit durch Eindunsten ein und fällte wieder mit Goldchlorid; das so erhaltene Product wurde, nachdem es abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden war, zur Analyse benutzt. Die dabei erhaltenen Zahlen liegen den von der Formel des Cholindoppelsalzes geforderten Werthen ziemlich nahe, wie folgende Angaben zeigen:

1) Es sei gleich hier erwähnt, dass dem in der beschriebenen Weise gewonnenen Product die sowohl in Lupinen- wie in Kürbiskeimlingen vorkommende Base, welche ich mit dem Namen Arginin belegt habe, nicht beigemischt sein konnte; denn dieselbe wird weder durch Quecksilberchlorid noch durch Goldchlorid gefällt. Uebrigens scheint diese Base auch nur in den Cotyledonen der Keimlinge vorzukommen.

1. 0,2795 gr. Substanz gaben 0,1292 gr. Au.
2. 0,3835 gr. Substanz gaben 12,45 cbcm. N bei 18° und 716 mm. Druck = 0,01353 gr. N<sup>1</sup>).

	Berechnet für C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NO Au Cl <sup>4</sup> :	Gefunden:
Au	44,43 <sup>2</sup> )	43,72 %.
N	3,16	3,51 »

Dieser Befund liess vermuthen, dass unreines Cholingolddoppelsalz vorlag. Zur Gewinnung eines reineren Products verfuhr ich in folgender Weise: Das Golddoppelsalz wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, die filtrirte Lösung eingedunstet, der Rückstand in absoluten Alkohol aufgenommen, die filtrirte Flüssigkeit mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Den so erhaltenen Niederschlag wusch ich nach dem Abfiltriren mit Weingeist aus, presste ihn zwischen Fliesspapier ab und behandelte ihn sodann mit Wasser. Der grösste Theil löste sich auf, zurück blieb eine geringe Quantität eines auch in heissem Wasser schwer löslichen Platindoppelsalzes (über dessen Natur w. u. noch Mittheilung gemacht werden soll). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz. Dasselbe wurde durch Auflösen in einer möglichst geringen Menge Wasser von einem noch beigemengten Rest der schwer löslichen Verbindung befreit und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelplatin verdunstete ich auf ein geringes Volumen und versetzte wieder mit Goldchlorid. Das so erhaltene Golddoppelsalz wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete nun dünne gelbe Prismen. Die Analyse des zuerst über Schwefelsäure, dann bei 95° getrockneten Salzes<sup>3)</sup> gab Resultate, welche auf die Formel des Cholingolddoppelsalzes stimmen:

<sup>1</sup>) Herr Dr. E. Steiger hatte die Gefälligkeit, diese Stickstoffbestimmung auszuführen.

<sup>2</sup>) Au = 196,64, nach G. Krüss (Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 20, S. 210).

<sup>3</sup>) Das über Schwefelsäure getrocknete Salz erlitt bei 95° nur einen minimalen Gewichtsverlust.

1. 0,3538 gr. Substanz gaben 0,1806 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,1070 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>.
2. 0,3255 gr. Substanz gaben 0,1448 gr. Au.
3. 0,2765 gr. Substanz gaben 0,3542 gr.  $\text{AgCl}$  (bei Ausführung der Bestimmung wurde die Substanz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Kupfersulfatlösung vom überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  befreit, dann filtrirt, das Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt).

	Berechnet für $\text{C}^5\text{H}^{14}\text{NO Au Cl}^{14}$ :	Gefunden:
C	13,56	13,92 %
H	3,16	3,36 »
Au	44,43	44,48 »
Cl	32,08	31,69 »

Die Ausführung einer Stickstoffbestimmung erschien unnöthig, da die bei Analyse des unreineren Products für den N-Gehalt gefundene Zahl dem von der Formel des Cholingolddoppelsalzes geforderten Werth ziemlich nahe liegt.

Beim Erhitzen schmolz das Golddoppelsalz zu einer braunen Flüssigkeit. Bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff lieferte dieses Salz (und ebenso die entsprechende Platinverbindung) ein in Nadeln krystallisirendes, zerfliessliches Chlorhydrat. Geprüft in einer Lösung, welche etwas freie Salzsäure enthielt, gab dasselbe folgende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure	starker weisser Niederschlag.
» Phosphormolybdänsäure	starker gelblicher Niederschlag.
» Phosphorantimonsäure	weisse Fällung, welche aber erst nach einiger Zeit eintrat.
» Kaliumwismuthjodid	rother Niederschlag.
» Kaliumquecksilberjodid	gelber, krystallinischer Niederschlag.
» Jod-Jodkalium	brauner Niederschlag.
» Gerbsäure	0.

Dieser Befund stimmt mit den von L. Brieger <sup>2)</sup> für die Reactionen des salzsauren Cholins gemachten Angaben überein; eine kleine Verschiedenheit liegt wohl nur darin,

<sup>1)</sup> Herr Dr. E. Steiger hatte die Gefälligkeit, diese Bestimmung auszuführen.

<sup>2)</sup> Untersuchungen über Ptomaine, I. Theil, S. 37 u. 38 (Berlin, bei Hirschwald, 1884).

dass bei der von mir ausgeführten Prüfung in der mit Phosphorantimonsäure versetzten Lösung erst nach Verlauf von mehreren Stunden eine Fällung entstand (vielleicht trug die Qualität des von mir benutzten Reagens die Schuld daran).

Das in Wasser sehr schwer lösliche Platindoppelsalz, welches bei der Reinigung der aus Lupinenkeimlingen gewonnenen Base in ganz geringer Menge erhalten wurde, gab bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff ein bitter schmeckendes Chlorhydrat, dessen Lösung mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure und Pikrinsäure Fällungen gab. Wahrscheinlich lag hier das Platindoppelsalz eines Alkaloids vor (dass die Lupinensamen Alkaloide enthalten, ist bekannt; inwieweit dieselben sich noch in den Keimlingen vorfinden, habe ich noch zu untersuchen). Die Quantität, in welcher dieses Product gewonnen wurde, war zu gering, als dass eine analytische Bestimmung hätte ausgeführt werden können.

Das Golddoppelsalz der Base aus Kürbiskeimlingen reinigte ich in derselben Weise, wie das bei Verarbeitung von Lupinenkeimlingen erhaltene Product. Dem dabei erhaltenen Platindoppelsalz war eine schwer lösliche Verbindung nicht beigemischt. Das gereinigte Golddoppelsalz zeigte das gleiche Aussehen wie dasjenige der Base aus Lupinenkeimlingen und besass den gleichen Goldgehalt.

0,3090 gr. Substanz (zuerst über Schwefelsäure, dann bei 95° getrocknet) gaben 0,1376 gr. Au.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C^5 H^{14} NO Au Cl_4$ :	
Au	44,53	44,43 %.

Das bei der Zerlegung des Golddoppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorhydrat gab die gleichen Reactionen, wie das Chlorhydrat der Base aus Lupinenkeimlingen (nicht geprüft wurde in diesem Falle das Verhalten zu Phosphorantimonsäure).

Dass die beiden Golddoppelsalze identisch waren, kann demnach mit Sicherheit angenommen werden; auch berechtigen die gemachten Beobachtungen zu dem Schluss, dass es sich hier nicht um Gemenge, sondern um einheitliche Substanzen handelte.

Die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen führen zu der Schlussfolgerung, dass die aus Lupinen- und Kürbiskeimlingen abgeschiedene Base Cholin war. Nicht nur in der Elementarzusammensetzung, sondern auch im Verhalten findet Uebereinstimmung statt. Bekanntlich giebt das Cholin ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in zerfliesslichen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Golddoppelsalz, ein in Wasser lösliches, in Alkohol dagegen unlösliches Platindoppelsalz, endlich eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung mit Quecksilberchlorid. In allen diesen Punkten, ebenso in den oben aufgeführten Reactionen, gleicht das Cholin der aus Keimpflanzen abgeschiedenen Base.

Das gereinigte Platindoppelsalz der letzteren (dargestellt aus dem durch Zerlegung des gereinigten Golddoppelsalz erhaltenen Chlorhydrat) krystallisirte beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in schönen orangeröthen, meist sechsseitigen Tafeln. Nach Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> krystallisirt das Platindoppelsalz des Cholins unter gleichen Verhältnissen in klinorhombischen Prismen oder Tafeln, meist in sechsseitigen Tafeln. Nach Brieger<sup>2)</sup> bildet das Cholinplatindoppelsalz in der Regel übereinander geschobene Tafeln. Das unreine Golddoppelsalz der aus Keimlingen gewonnenen Base erschien unter dem Mikroskop in würfelförmigen Krystallen; das gereinigte Salz bildete dünne, zu Gruppen vereinigte Prismen. Das Aussehen des Salzes entsprach demnach den von Brieger<sup>3)</sup> für das Golddoppelsalz des Cholins gemachten An-

1) Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, 5. Auflage, S. 164.

2) Untersuchungen über Ptomaine, II., S. 18.

3) Diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 185.

gaben. Diese Thatsachen unterstützen noch die von mir gezogene Schlussfolgerung, dass die aus den Keimpflanzen gewonnene Base Cholin ist.

Die Quantität, in welcher das Cholin in den untersuchten Keimpflanzenextracten sich vorfand, war keine bedeutende. Bei Verarbeitung einer Mutterlauge, welche von circa einem Kilo der lufttrocknen Axenorgane etiolirter Lupinenkeimlinge herrühren mochte, erhielt ich ungefähr 3 gr. des Golddoppelsalzes; die von der Verarbeitung der Axenorgane von Kürbiskeimlingen herrührende Mutterlauge gab eine noch geringere Ausbeute.