

# **Ueber basische Stickstoffverbindungen aus den Samen von Vicia sativa und Pisum sativum.**

Von

**E. Schulze.**

---

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaction zugegangen am 8. November 1890.)

---

Von den zur menschlichen Ernährung, sowie zur Fütterung landwirthschaftlicher Nutzthiere vorzugsweise verwendeten Pflanzensamen ist bis jetzt nur eine beschränkte Anzahl auf stickstoffhaltige organische Basen untersucht worden. Eine Erweiterung dieser Untersuchungen kann aus mehreren Gründen als wünschenswerth bezeichnet werden. Wegen der specifischen Wirkungen, welche viele organische Basen auf den thierischen Organismus auszuüben vermögen, ist es von Wichtigkeit, über das Vorkommen solcher Stoffe in den menschlichen und thierischen Nahrungsmitteln möglichst vollständige Kenntnisse zu besitzen. Aber auch für die Pflanzenphysiologie ist dieser Gegenstand von Interesse. Es muss z. B. als möglich bezeichnet werden, dass gewisse, der aliphatischen Reihe angehörende, organische Basen an den beim Reifen der Samen, sowie beim Keimungsvorgang stattfindenden Stoffumwandlungen einen nicht unwichtigen Antheil nehmen. Um aber über diese Frage in's Klare zu kommen, muss man auch über die Verbreitung jener Stoffe in den Pflanzensamen sich Aufschluss verschaffen.

Zur Inangriffnahme solcher Untersuchungen reizte insbesondere noch der Umstand, dass wir zur Zeit mannigfache Mittel zur Abscheidung organischer Basen aus Pflanzen-

extracten besitzen. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass z. B. die meisten Stoffe jener Art sich durch Phosphorwolframsäure niederschlagen lassen, dass ferner die in alkoholische Lösung überführbaren Basen in sehr vielen Fällen durch weingeistige Quecksilberchlorid-Solution ausgefällt und aus den so erhaltenen Niederschlägen ohne Schwierigkeiten isolirt werden können.

Im Folgenden theile ich die Resultate mit, welche bei Untersuchung der Samen der Wicke (*Vicia sativa*) und der Erbse (*Pisum sativum*) auf organische Basen erhalten wurden in der Hoffnung, später noch Mittheilungen über die an anderen Objecten gewonnenen Ergebnisse folgen lassen zu können. Bei Ausführung eines später noch näher zu bezeichnenden Theils der Untersuchung bin ich von Herrn W. Maxwell unterstützt worden.

In Bezug auf das zur Anwendung gekommene Verfahren sei bemerkt, dass in den ersten Versuchen nicht nur weingeistige, sondern auch mit verdünnter wässriger Salzsäure dargestellte Extracte aus den Rohmaterialien auf Basen untersucht wurden. Da die mit Weingeist erhaltenen Extracte sich weit besser verarbeiten liessen, als die anderen, so ist in den späteren Versuchen nur dieses Extractionsmittel verwendet worden.

### I. Basen aus Wickensamen <sup>1)</sup>.

Die fein gepulverten Samen wurden zuerst mit 95procentigem, dann noch einmal mit 90procentigem Alkohol in der Wärme extrahirt, die vereinigten Extracte der Destillation unterworfen, der Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit mit etwas Gerbsäure, dann mit Bleiessig versetzt und hierauf filtrirt. Das Filtrat befreite ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei und dunstete es sodann im Wasserbade zum Syrup ein. Den letzteren,

<sup>1)</sup> Eine ganz kurze Mittheilung über diesen Theil der Untersuchung ist in den Berichten der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 22, S. 1827 von mir gemacht worden.

welchen ich als Syrup A bezeichnen will, extrahirte ich nach Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme zuerst mit absolutem, dann mit 95procentigem Alkohol. Ein beträchtlicher Theil desselben löste sich auf; zurück blieb ein Syrup, den ich im Folgenden mit B bezeichnen werde. Die von letzterem abgossenen Extracte liess ich 12 Stunden stehen, dann wurden sie filtrirt und hierauf mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung versetzt. Es entstand sofort ein nur wenig gefärbter starker Niederschlag, welcher sich bald in eine am Boden und an den Wänden des Gefässes anhaftende syrupartige Masse umwandelte (bei späterem Uebergiessen mit Wasser wurde dieselbe weiss und pulverig). Aus der davon abgossenen alkoholischen Flüssigkeit schied sich langsam ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde nach Verlauf von ca. 8 Tagen abfiltrirt. Das Filtrat lieferte aber bei mehrwöchentlichem Stehen noch eine weitere Ausscheidung der gleichen Art, welche mit der ersteren vereinigt wurde.

Bei der im Folgenden beschriebenen Verarbeitung lieferte die zuerst entstandene syrupöse Ausscheidung die gleichen Producte wie der später erhaltene Niederschlag, beide wurden daher nur bei Ausführung des ersten Versuches getrennt gehalten, später aber vereinigt. Ich behandelte dieselben, nachdem sie mit Weingeist gewaschen worden waren, mit kochendem Wasser. Dabei ging der grösste Theil in Lösung; die filtrirte und sodann im Wasserbade etwas concentrirte Flüssigkeit lieferte beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung; die davon abgossene Mutterlauge gab beim Verdunsten weitere Krystallisationen. Die so erhaltenen Krystalle wurden nun zunächst durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser noch mehr gereinigt, dann fein zerrieben, in Wasser aufgerührt und mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirte ich annähernd mit reiner Natronlauge und dunstete sie sodann im Wasserbade zur Trockne ein. Die trockne Masse wurde wiederholt mit 95procentigem Weingeist ausgekocht. Der Extract lieferte beim Eindunsten eine weisse Krystallmasse, welche

neben etwas Kochsalz die salzsauren Salze mehrerer organischen Basen enthielt.

Spätere Versuche zeigten, dass man zum gleichen Endresultat gelangt, wenn man die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte saure Flüssigkeit direct im Wasserbade eindampft, ohne sie zuvor zu neutralisiren. Um in diesem Falle die Salzsäure vollständig zu entfernen, kann man entweder der auf ein geringes Volumen eingedunsteten Flüssigkeit wieder Wasser zufügen und dann wieder eindunsten, oder dieselbe eine Zeit lang über Aetzkali oder Aetzkalk stehen lassen.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Salzmasse bestand, wie die nähere Untersuchung derselben zeigte, der Hauptsache nach aus salzsaurem Cholin und salzsaurem Betain. Bei Behandlung der trocknen Masse mit kaltem absolutem Alkohol ging das erstere Salz in Lösung, während das letztere zurück blieb. Es zeigte sich aber, dass wiederholtes Eindunsten der alkoholischen Lösung und Extrahiren des völlig ausgetrockneten Rückstandes in kaltem absolutem Alkohol erforderlich war, um das salzsaure Cholin völlig von Beimengungen zu befreien<sup>1)</sup>. Die Lösung des in dieser Weise gereinigten Salzes wurde nun mit alkoholischer Platinchloridsolution versetzt. Es schied sich ein Platindoppelsalz als hellgelber Niederschlag aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann in heissem Wasser gelöst. Die durch Eindunsten concentrirte Lösung lieferte nach dem Erkalten schöne orange-rothe Prismen, welche sodann noch einmal umkrystallisirt wurden.

<sup>1)</sup> Wurde das salzsaure Cholin nicht in gleicher Weise gereinigt, so lieferte es ein Platindoppelsalz, dessen Formen von den gewöhnlichen abwichen; es bildete meistens rechtwinklige Tafeln. Das aus diesem Doppelsalz, durch Zerlegung desselben mittelst Schwefelwasserstoffs, dargestellte Chlorhydrat löste sich nicht vollständig in kaltem absolutem Alkohol; es blieb ein Rückstand, welcher wahrscheinlich aus salzsaurem Betain bestand.

In den einzelnen dabei erhaltenen Krystallisationen wurden Platin-Bestimmungen mit folgendem Resultat ausgeführt:

1. 0,3815 gr. der zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100—105° getrockneten Substanz gaben 0,1215 gr. Pt.
2. 0,3100 gr. der ebenso behandelten Substanz gaben 0,0985 gr. Pt.
3. 0,4315 gr. der ebenso behandelten Substanz gaben 0,1372 gr. Pt.

Berechnet für	Gefunden:		
(C <sup>5</sup> H <sup>14</sup> NOCl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> :	1.	2.	3.
Pt = 31,61 <sup>1)</sup>	31,85	31,78	31,80%

Die Uebereinstimmung der für die verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Zahlen beweist, dass eine einheitliche Substanz vorlag.

Das durch Zerlegung des Platindoppelsalzes mittelst Schwefelwasserstoffs erhaltene Chlorhydrat, welches in zerfliesslichen Nadeln krystallisirte, gab folgende, mit denen des Cholins übereinstimmende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure	weissen Niederschlag,
» Phosphormolybdänsäure	gelben Niederschlag,
» Jod-Jodkalium	braunen Niederschlag,
» Jodquecksilber Jodkalium	gelben krystallinischen Niederschlag.
» Jodwismuth-Jodkalium	rothen Niederschlag,
» Goldchlorid	gelben krystallinischen Niederschlag.
	löslich in heissem Wasser,
» Gerbsäure	0.

Nach dem Zusatz von Alkali entwickelte die Lösung des Chlorhydrats langsam den Geruch des Trimethylamins.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse machen es schon fast zweifellos, dass salzsaures Cholin vorlag. Eine Bestätigung dieser Annahme wurde noch erhalten durch die von Herrn Dr. C. Schall in Zürich auf meine Bitte ausgeführte krystallographische Untersuchung des in Prismen krystallisirten Platindoppelsalzes. Der Genannte theilte mir mit, dass die von mir ihm übersendeten Krystalle die für

<sup>1)</sup> Pt = 194,6 gerechnet. Bei Annahme der für das Atomgewicht des Platins früher angegebenen Zahl berechnet sich der Platiningehalt des Cholinplatinchlorids = 31,87%.

Cholinplatinchlorid charakteristischen Formen zeigten<sup>1)</sup>. Die bei den Winkelmessungen erhaltenen Resultate sind im Folgenden den berechneten Werthen gegenüber gestellt:

	Gefunden:	Berechnet:
(210) : (010)	60° 9'	60° 14 $\frac{1}{2}$ '
(100) : (210)	29 51	29 45 $\frac{1}{2}$
(100) : (111)	66 47	66 44,1
(111) : (111)	52 23	52 27,2
(100) : (111)	60 37	60 48,7

Diese Ergebnisse machen es zweifellos, dass die aus den Wickensamen von mir abgetrennte Base Cholin war.

Der Nachweis des Betains geschah in folgender Weise: Der in kaltem absolutem Alkohol unlösliche Theil der salzsauren Salze (vergl. o.) wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein starker gelber Niederschlag, welcher in heissem Wasser löslich war; die Lösung lieferte beim Erkalten Krystalle, meist die Blättchenform zeigend. Dieses Golddoppelsalz wurde mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt. Die vom Schwefelgold abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten schöne grosse luftbeständige Krystalle. Die wässrige Lösung derselben gab Reactionen, welche mit den von Brieger<sup>2)</sup> für Betain angegebenen übereinstimmen, nämlich:

mit Phosphorwolframsäure	weissen Niederschlag,
» Phosphormolybdänsäure	gelben Niederschlag,
» Pikrinsäure	gelbe Krystalle,
» Jod-Jodkalium	ölige Fällung,
» Jodwismuth-Jodkalium	rothe Fällung,
» Jodquecksilber-Jodkalium	weisse Fällung im Ueberschuss löslich; aus der Lösung scheiden sich gelbe Krystallnadeln aus, wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstab reibt.

Brieger bezeichnet die zuletzt angegebene Reaction als besonders charakteristisch für Betain. Ich habe mich davon überzeugt, dass auch aus Rüben dargestelltes Betain dieselbe giebt.

<sup>1)</sup> M. vgl. diese Zeitschrift, Bd. 12, S. 413.

<sup>2)</sup> Brieger, über die Ptomaine, III, S. 77 u. 78.

Die auf meine Bitte von Herrn Dr. C. Schall ausgeführte Messung der Krystalle gab Resultate, welche sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die P. Groth<sup>1)</sup> für ein von Scheibler dargestelltes Präparat von salzsaurem Betain erhalten hat, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	nach P. Groth:	nach C. Schall:
(111) : (001)	43° 49'	43° 51'
(111) : (110)	41 58,5	42 1
(100) : (001)	83 13	83 13
(111) : (100)	59 22,5	59 19
(111) : (010)	57 5	57 47
(100) : (110)	51 37	51 31
(010) : (110)	38 28	38 27

Das aus dem Chlorhydrat dargestellte schön krystallisierte Golddoppelsalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,6330 gr. Substanz, bei 95° getrocknet, gaben 0,2725 gr. Au.

	Berechnet für $C^5H^{12}NO^2AuCl^4$ :	Gefunden:
Au	43,10 <sup>2)</sup>	43,06%

Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass salzsaures Betain vorlag.

Ich habe auch noch Goldbestimmungen in dem Golddoppelsalz ausgeführt, welches aus dem noch unreinen salzsauren Betain (beim Behandeln des Gemenges der Chlorhydrate mit kaltem absolutem Alkohol zurückbleibend) dargestellt wurde, nachdem dieses Salz einmal aus Wasser umkrystallisiert worden war. Eine aus Blättchen bestehende Krystallisation gab dabei folgende Zahlen:

1. 0,5970 gr. Substanz gaben 0,2572 gr. = 43,08% Au.
2. 0,5550 » » » 0,2405 » = 43,33% Au.

Im Mittel wurden also 43,21% Au gefunden, während die Formel des Betaingoldchlorids 43,10% verlangt. Eine zweite Krystallisation, welche im Aussehen von der ersteren etwas abwich, gab eine etwas niedrigere Zahl, nämlich

<sup>1)</sup> Berichte der D. Chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 157.

<sup>2)</sup> Wenn man nach Krüss  $Au = 196,64$  rechnet, so verlangt obige Formel 43,06% Au.

42,64% Au — ein Umstand, welcher im Verein mit einigen w. u. mitgetheilten Versuchsergebnissen es als möglich erscheinen lässt, dass der in kaltem Alkohol unlösliche Theil der Chlorhydrate neben Betain noch eine andere organische Base in geringer Menge enthielt.

Die im Vorigen beschriebenen Producte sind, wie aus den von mir gemachten Mittheilungen zu erschen ist, aus der Lösung dargestellt, welche bei Extraction des Syrups A (vgl. o.) mit heissem Weingeist erhalten worden war. In diese Lösung war aber das Betain nur unvollständig eingegangen; ein beträchtlicher Theil fand sich in dem beim Auskochen mit Weingeist ungelöst gebliebenen Theile des Syrups vor, welchen ich oben mit B bezeichnet habe. Die Verarbeitung dieses Syrups geschah in folgender Weise: Derselbe wurde in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung der Ruhe überlassen. Es schied sich bald in beträchtlicher Menge ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher leicht als das von Ritt-  
hausen<sup>1)</sup> in den Wickensamen entdeckte Vicin erkannt werden konnte. Derselbe erwies sich als schwer löslich in Wasser und war daher durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure quoll er zu einer kleisterähnlichen Masse auf. Als eine Probe des Körpers mit starker Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit sehr wenig Eisenchlorid vermischt und dann mit Ammoniak übersättigt wurde, entstand eine tiefblaue Flüssigkeit. Diese Reactionen machen es unzweifelhaft, dass Vicin vorlag.

Die vom Vicin abfiltrirte Mutterlauge wurde zur Reinigung mit etwas Bleiessig vermischt, nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert und sodann mit Phosphorwolframsäure versetzt. Es entstand ein starker Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliespapier abgepresst und sodann durch Behandlung mit kalter Kalkmilch zerlegt wurde. Die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Kalks mit

<sup>1)</sup> Journal für prakt. Chemie, N. F., Bd. 24, S. 202.



Kohlensäure behandelt, dann filtrirt und im Wasserbade eingedunstet, nachdem ihr zuvor so viel Schwefelsäure zugesetzt worden war, dass sie nur noch schwach alkalische Reaction besass. Den Verdampfungsrückstand extrahirte ich in der Wärme mit absolutem Alkohol. Die Lösung lieferte beim Verdunsten glänzende Krystalle, welche die Eigenschaften des Betains besassen. Dieselben lösten sich sehr leicht in Wasser zu einer neutral reagirenden Lösung; an feuchter Luft zerflossen sie; das aus denselben dargestellte Chlorhydrat gab die schon oben für Betain angegebenen Reactionen. Das aus diesem Chlorhydrat dargestellte, in Blättern krystallisirende Golddoppelsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3918 gr. Substanz gaben 0,1690 gr. = 43,13% Au (während die Theorie 43,10% verlangt).

Ich habe schliesslich noch die nach dem Auskrystallisiren des Betains übrig gebliebene alkoholische Mutterlauge untersucht. Dieselbe wurde unter Zusatz von Salzsäure eingedunstet, das so erhaltene Chlorhydrat in das Golddoppelsalz verwandelt, letzteres aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die in den verschiedenen Krystall-Fractionen ausgeführten Goldbestimmungen gaben folgende Resultate:

a) 0,4595 gr. Substanz gaben 0,1965 gr. = 42,77% Au.

b) 0,2905 » » » 0,1203 » = 41,41% Au.

In einer zweiten Bestimmung gaben:

0,5255 gr. der gleichen Substanz b 0,2170 gr. = 41,30% Au.

Die Fraction a besass also einen Goldgehalt, welcher demjenigen des Betaingoldchlorids sehr nahe liegt, während derjenige der Fraction b um 1,7 bis 1,8% niedriger war. Dies spricht dafür, dass in der untersuchten Mutterlauge neben salzsaurem Betain noch das Chlorhydrat einer anderen Base sich vorfand. Diese Base kann nicht Cholin gewesen sein: denn das Chloraurat desselben besitzt einen höheren Goldgehalt als das Chloraurat des Betains.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ergibt sich, dass aus den Wickensamen ausser Vicin noch zwei stickstoffhaltige Körper basischer Natur, nämlich Cholin

und Betain<sup>1)</sup>), abgeschieden werden konnten und dass daneben wahrscheinlich in sehr geringer Menge noch eine andere Base sich vorfand, über deren Beschaffenheit ich bis jetzt nähere Angaben nicht machen kann.

Ueber die Ausbeute an Cholin und an Betain ist Folgendes anzugeben: Bei Verarbeitung von 20 kgr. Wickensamen erhielt ich 8—9 gr. Cholinplatinchlorid = 3—3½ gr. Cholin und 11—12 gr. Betain. Das letztere wurde theils als salzsaures Salz, theils als freies Betain gewogen.

Schliesslich sei noch ein Resultat erwähnt, zu welchem ein von W. Maxwell und mir an den gleichen Wickensamen ausgeführter Versuch führte. Wir extrahirten eine Portion der feingemahlten Samen mit 2½ procentiger wässriger Salzsäure, dunsteten den filtrirten Extract im Wasserbade ein und behandelten den Verdampfungsrückstand in der Wärme mit Weingeist. Als wir den so erhaltenen Extract in der früher beschriebenen Weise auf Cholin verarbeiteten, erhielten wir ein Platindoppelsalz, welches den Platingehalt des Cholinplatinchlorids besass (gefunden 31,86, berechnet 31,61% Pt), aber in Oktaedern krystallisirte — und zwar waren es nach der von Herrn Dr. Schall ausgeführten krystallographischen Untersuchung reguläre Oktaeder. Das bei Zerlegung dieses Platindoppelsalzes erhaltene Chlorhydrat gab Reactionen, welche von denen des Cholins nur in einigen unwesentlichen Punkten abwichen<sup>2)</sup>. Das daraus dargestellte Golddoppelsalz stimmte im Gold- wie im Chlor-Gehalt mit dem Chloraurat des Cholins überein (gefunden 44,58% Au und 32,10% Cl, berechnet 44,47% Au und 32,08% Cl). Der Annahme, dass hier ein Isomeres des Cholins vorgelegen habe, steht die That-

<sup>1)</sup> Dass ich nach dem Vorgange Anderer das Betain als Base bezeichne, wird wohl nicht auf Widerspruch stossen. Wenn auch die genannte Substanz in wässriger Lösung nicht alkalisch reagirt, so charakterisirt sie sich doch durch die Art ihrer Verbindungen als Base.

<sup>2)</sup> Die durch Jodquecksilber-Jodkalium und Jodwismuth-Jodkalium hervorgebrachten Niederschläge stimmten im Aussehen nicht völlig mit denjenigen überein, welche reine Lösungen von salzsaurem Cholin mit den gleichen Reagentien gaben.

sache entgegen, dass ich bei der später ausgeführten Verarbeitung einer grösseren Quantität des gleichen Materials ein Cholin erhielt, dessen Platindoppelsalz die gewöhnlichen Formen zeigte, wie w. oben schon dargelegt worden ist; die oben mitgetheilte Beobachtung führt demnach zu der Schlussfolgerung, dass unter gewissen Umständen das Cholinplatinchlorid in regulären Oktaedern zu krystallisiren vermag.

Auch Hundeshagen<sup>1)</sup> und Jahns<sup>2)</sup> erhielten oktaedrische Krystalle von Cholinplatinchlorid, und zwar durch Umkrystallisiren dieses Salzes aus verdünntem Weingeist: Hundeshagen bezeichnet dieselben als regulär-oktaedrisch. Nach Jahns enthalten sie 1 Molekül = 2,84% Krystallwasser.

Von beiden eben genannten Autoren wird angegeben, dass das Cholinplatinchlorid bei langsamer Ausscheidung aus der wässrigen Lösung in Tafeln, bei rascher Ausscheidung dagegen in Prismen krystallisirt<sup>3)</sup>. Diese Angabe stimmt mit meinen Beobachtungen vollkommen überein. Die Prismen sind in der Regel gut ausgebildet und von beträchtlicher Grösse. Bei raschem Erkalten sehr concentrirter Lösungen erhält man zuweilen sehr dünne Prismen (Nadeln).

## II. Basen aus Erbsensamen.

Ungefähr 3 $\frac{1}{2}$  Kilogr. entschälte und fein gepulverte Erbsensamen wurden unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat in der Wärme mit 90procentigem Weingeist zweimal extrahirt. Den Extract verarbeitete ich ebenso, wie den weingeistigen Extract aus Wickensamen (m. vgl. w. o.). Der bei dieser Verarbeitung resultirende Syrup, welchen ich auch hier wieder als Syrup A bezeichnen will, wurde in der Wärme mehrmals mit 95procentigem Weingeist ausgekocht. Den so gewonnenen Extract versetzte ich mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Es schieden sich Quecksilberdoppelsalze aus, welche

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 28, S. 246.

<sup>2)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 23, S. 2973.

<sup>3)</sup> Im Gegensatz zu Hundeshagen giebt Jahns an, dass Tafeln und Prismen dem gleichen Krystallsystem angehören.

erst nach Verlauf von circa 2 Monaten abfiltrirt, sodann aus Wasser umkrystallisirt, hierauf mittelst Schwefelwasserstoff's zerlegt wurden. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung dunstete ich im Wasserbade ein, trocknete den Salzurückstand zuerst über Aetzkali, sodann über concentrirter Schwefelsäure vollständig aus und behandelte ihn hierauf mit kaltem absolutem Alkohol. Der grösste Theil der Salze löste sich auf. Die Lösung wurde eingedunstet, der über Schwefelsäure völlig ausgetrocknete Verdampfungsrückstand wieder in kaltem absolutem Alkohol aufgenommen. Die filtrirte Lösung versetzte ich mit alkoholischer Patinchlorid-Solution. Es entstand ein hellgelber Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Wasser gelöst wurde. Die Lösung lieferte schöne orangerothe Krystalle, welche im Aussehen mit dem bei Verarbeitung des Wickensamen-Extracts erhaltenen Cholinplatinchlorid vollständig übereinstimmten. Sie besaßen auch den gleichen Plattingehalt, wie die folgenden Zahlen beweisen:

0,4626 gr. des bei 100–105° getrockneten Salzes gaben 0,1466 gr. Pt.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C^5H^{14}NOCl)_2PtCl^4$ :	
Pt	31,61	31,69%

Das aus dem Platindoppelsalz dargestellte Chlorhydrat der Base krystallisirte in zerfliesslichen Nadeln und gab die gleichen Reactionen, wie das aus den Wickensamen erhaltene salzsaure Cholin (m. vgl. w. o.). Die wässrige Lösung desselben entwickelte nach dem Zusatz von Alkali langsam den Geruch des Trimethylamins.

Schliesslich wurde noch das Golddoppelsalz der Base dargestellt. Dasselbe stimmte sowohl im Aussehen wie im Goldgehalt mit dem Chloraurat des Cholins überein. Letzteres wird durch folgende Zahlen bewiesen:

0,4945 gr. des bei 95° getrockneten Salzes gaben 0,2206 gr. Au.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C^5H^{14}NOAuCl^4$ :	
Au	44,47 <sup>1)</sup>	44,61%

<sup>1)</sup> 44,43%, wenn man nach Krüss Au = 196,64 rechnet.

Diese Versuchsergebnisse berechtigen zu der Schlussfolgerung, dass die aus den Erbsen dargestellte Base identisch mit der aus den Wicken abgeschiedenen gleichartigen Substanz und dass sie demnach Cholin war.

Bei Verarbeitung von ca.  $3\frac{1}{2}$  Kilogr. Erbsensamen erhielt ich ungefähr 3 gr. Cholinplatinchlorid, also pro Kilogr. Samen fast 1 gr. Diese Ausbeute ist fast doppelt so gross, als diejenige, welche bei Verarbeitung von Wickensamen erhalten wurde<sup>1)</sup>.

Die bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Chlorhydrate lösten sich, wie oben schon erwähnt worden ist, in kaltem absolutem Alkohol nicht vollständig auf; es blieb ein Rückstand, dessen Gewicht jedoch nur einige Decigramme betrug. Derselbe löste sich leicht in Wasser; die Lösung lieferte beim Verdunsten hübsche Krystalle, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit wurden. Das so gewonnene Chlorhydrat gab die Reactionen des salzsauren Betains und ich glaubte daher anfangs dieses Salz vor mir zu haben. Doch waren die Eigenschaften des aus dem Chlorhydrat dargestellten Golddoppelsalzes verschieden von denjenigen des Betaingoldchlorids. Jenes Salz krystallisirte nicht in Blättern, sondern in sehr dünnen feinen Prismen; es schmolz um ca.  $30^{\circ}$  tiefer als das Betaingoldchlorid und schien sich im Gegensatz zu letzterem Salz beim Schmelzen nicht zu zersetzen; endlich lieferte es beim Giühen nur ca. 41% Gold, während der Goldgehalt des Betaingoldchlorids 43,10% beträgt.

Es scheint also hier das Chlorhydrat einer vom Betain verschiedenen Base vorzuliegen. Die Quantität, in welcher ich dasselbe erhielt, reichte aber zur genaueren Untersuchung nicht hin. Erst nach Beschaffung einer grösseren Materialmenge wird sich also über die Beschaffenheit jener Base Aufschluss gewinnen lassen.

<sup>1)</sup> Bei Vergleichung der Ausbeuten ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Erbsen geschält waren, während die Wickensamen mit den Schalen verarbeitet wurden.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass ich auch den Rückstand untersuchte, welchen der Syrup A (m. vgl. w. o.) beim Auskochen mit Weingeist hinterliess, und dass ich aus demselben durch Ausfällen mit Phosphorwolframsäure eine Base erhielt, welche wahrscheinlich identisch mit derjenigen ist, deren Golddoppelsalz ich im Vorigen beschrieben habe. Die Quantität, in welcher diese Base sich vorfand, war aber nur eine sehr geringe.

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu ersehen, dass aus den Wickensamen Cholin und Betain, aus den Erbsen Cholin und eine dem Betain ähnliche Base, über deren Beschaffenheit ich jedoch zur Zeit nur vorläufige Angaben machen kann, zur Abscheidung gebracht werden konnten. Betain ist meines Wissens bis jetzt nur in einer Pflanzensamen-Art, nämlich in den Baumwollsamensamen, nachgewiesen worden, und zwar durch Ritthausen und Weger<sup>1)</sup>. Cholin wurde durch Böhm<sup>2)</sup> in den Baumwollsamensamen und in den Bucheckern, durch Jahn<sup>3)</sup> im Bockshornsamensamen (Samen von *Trigonella faenum graecum*), in den Areca- und Erdnüssen, in Hanfsamen und Linsen gefunden<sup>4)</sup>.

Ich kann meine Mittheilungen aber nicht schliessen, ohne die Frage zu discutiren, ob die aus den Wicken- und Erbsensamen von mir abgeschiedenen Basen in den Samen prä-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 20, S. 32. Als Untersuchungsobject verwendeten Ritthausen und Weger die im Handel vorkommenden Baumwollsamensamen-Kuchen. Ausserdem ist Betain bekanntlich in den Zuckerrüben (in welchen es durch Scheibler entdeckt wurde), in den Futterrüben und in *Lycium barbarum* gefunden worden.

<sup>2)</sup> Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Bd. 19, S. 60 u. 87. Böhm stellte das Cholin aus Baumwollsamensamen- und Bucheckern-Kuchen dar.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 18, S. 2520, und Bd. 23, S. 2972.

<sup>4)</sup> Die mir bekannt gewordenen Angaben über das Vorkommen von Cholin in anderen pflanzlichen Substanzen habe ich in dieser Zeitschrift, Bd. 12, S. 414 zusammengestellt.

formirt, d. h. frei oder in Form von Salzen enthalten waren, oder ob sie erst während der Operationen, welche behufs Abscheidung derselben aus dem Untersuchungsmaterial in Anwendung gebracht wurden, durch Spaltung aus anderen Samenbestandtheilen sich gebildet hatten.

Was zunächst das Cholin betrifft, so entsteht dasselbe bekanntlich bei der Spaltung eines im Pflanzenorganismus verbreiteten und speciell auch in den Pflanzensamen vorkommenden Stoffes, nämlich des Lecithins. Es ist daher die Frage zu stellen, ob das aus den Wicken und Erbsen von mir gewonnene Cholin während der Verarbeitung der Samen aus Lecithin entstanden sein kann.

Diese Frage glaube ich verneinen zu müssen. Die Gründe, welche mich dazu bestimmen, sind die folgenden:

Eine Abspaltung von Cholin aus Lecithin könnte lediglich während der Darstellung der weingeistigen Samen-Extracte und während des Eindampfens der letzteren stattgefunden haben; denn die durch Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Wasser erhaltenen und durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten klaren Flüssigkeiten, aus welchen die oben genannten Basen gewonnen wurden, konnten kein Lecithin enthalten. Dass aber jene Operationen eine Zersetzung des Lecithins zur Folge hatten, ist unwahrscheinlich. Allerdings besaßen die weingeistigen Samen-Extracte saure Reaction; aber die letztere rührte ohne Zweifel nur von einem Gehalt an organischen Säuren (oder an sauren Salzen derselben) her und die Quantität dieser Säuren war nur gering<sup>1)</sup>. Nun weiss man aber durch neuere Untersuchungen,

<sup>1)</sup> Ich extrahirte je 50 gr. fein gepulverte Wicken- und Erbsensamen bei Wasserbadhitze mit 90procentigem Weingeist, dunstete die filtrirten Extracte ein, nahm den Verdampfungsrückstand in Wasser auf und titrirte die trübe Flüssigkeit so genau wie möglich mit verdünntem Barytwasser. Für den Extract aus Erbsen brauchte ich 2,1 cbcm., für denjenigen aus Wicken 4,5 cbcm. Barytwasser. 1 cbcm. des letzteren war = 0,00606 gr.  $H^2SO^4$ . Der in 100 gr. des Untersuchungsmaterials enthaltenen freien Säure würden demnach folgende  $H^2SO^4$ -Mengen äquivalent sein: 100 gr. Erbsen: 0,0255 gr.  $H^2SO^4$ .

100 » Wicken: 0,0545 »

dass das Lecithin zwar durch Alkalien sehr leicht zersetzt wird, aber eine ziemlich grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzt. Gilson<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass der genannte Stoff beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure sich nur langsam zerlegt; Brieger<sup>2)</sup> giebt an, dass man mit concentrirter Salzsäure erhitzen müsse, um aus lecithinreichen Organen, z. B. aus Gehirn, Cholin abzuspalten.

Machen schon diese Umstände es sehr unwahrscheinlich, dass während der oben beschriebenen Operationen eine Spaltung des Lecithins erfolgt war, so lässt sich ferner auch direct zeigen, dass weingeistige Extracte aus Leguminosensamen auch nach dem Eindampfen unzersetztes Lecithin enthalten. Der Beweis dafür ist schon durch einige Versuche geliefert, welche von E. Steiger und mir<sup>3)</sup> ausgeführt wurden; eine Fortführung dieser Versuche durch A. Likiernik und mich zeigte, dass aus solchen Extracten Lecithin in fast völlig reinem Zustande gewonnen werden kann. Wir verfahren dabei in der Weise, dass wir die fein gepulverten Leguminosensamen zunächst mittelst Aethers entfetteten. Den Rückstand, welcher noch viel Lecithin enthält, behandelten wir mit Weingeist bei 60—70°. Der so gewonnene Extract wurde bei circa 50° eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Aether behandelt. Aus der in dieser Weise erhaltenen Lösung liess sich Lecithin abscheiden<sup>4)</sup>.

Will man in dieser Weise Lecithin darstellen, so ist es nicht erforderlich, die in den Samen enthaltenen organischen Säuren durch Zusatz eines Alkalis abzustumpfen. Auch erwiesen sich für diese Darstellung die Samen der gelben Lupine ebenso geeignet, als die Wickensamen, obwohl die Acidität der ersteren bedeutend grösser ist, als diejenige der

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 12, S. 585.

<sup>2)</sup> Brieger, über die Ptomaine, II, S. 55.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 370.

<sup>4)</sup> In Betreff des Näheren verweisen wir auf eine demnächst erfolgende Publication.



letzteren<sup>1)</sup>. Die in die weingeistigen Extracte übergegangenen organischen Säuren wirkten also allem Anschein nach nicht auf das Lecithin ein.

Allerdings sind in den zuletzt beschriebenen Versuchen die Samen nur bei einer Temperatur von 60—70° mit Weingeist extrahirt und es sind ferner auch die Extracte bei ca. 50° eingedampft worden, während behufs der Darstellung von Cholin die Samen mit kochendem Weingeist behandelt wurden. Wenn auch von vornherein kaum anzunehmen war, dass diese Temperaturunterschiede ein wesentlich anderes Resultat bedingen konnten<sup>2)</sup>, so erschien es mir doch wünschenswerth, dies noch experimentell zu prüfen. Ich verarbeitete daher noch einige Kilogramm Erbsensamen in folgender Weise: Die fein gepulverten Samen wurden unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Calcium<sup>3)</sup> bei 60—70° mit 90procentigem Weingeist extrahirt, der filtrirte Extract sodann bei einer Temperatur von ca. 50° eingedunstet. Den Verdampfungsrückstand behandelte ich mit kaltem Wasser. Die trübe Lösung wurde mit etwas Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlage vermittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit und sodann in Wasser eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit heissem 95procentigem Weingeist behandelt. Die weingeistige Lösung versetzte ich behufs Ausfällung des Cholins mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Solution.

Auch nach diesem abgeänderten Verfahren — unter Versuchsbedingungen, welche eine Zersetzung des Lecithins verhindern mussten — erhielt ich Cholin. Dasselbe wurde durch seine Reactionen, durch Darstellung der Platin- und Gold-Doppelsalze und durch Goldbestimmungen in

<sup>1)</sup> Die Lupinensamen enthalten ziemlich viel Citronensäure.

<sup>2)</sup> Denn wenn auch das Lecithin beim Sieden seiner weingeistigen Lösung sich langsam verändert, so ist doch nicht bekannt, dass diese Veränderung mit einer Abspaltung von Cholin verbunden ist.

<sup>3)</sup> Dieser Zusatz hatte den Zweck, die geringe Menge der in den Samen vorhandenen Säuren noch abzustumpfen.

letzterem identificirt. Diese Bestimmungen lieferten folgende Resultate:

1. 0,300 gr. Substanz gaben 0,1337 gr. Au.
2. 0,200 » » » 0,0892 » »

	Berechnet für $C^5H^{14}NO AuCl^4$ :	Gefunden:	
		1	2.
Au	44,47%	44,57	44,60%

Die Ausbeute war in diesem Versuch allerdings etwas geringer, als früher; diesem Umstande kann aber kein Gewicht beigelegt werden. Denn abgesehen davon, dass bei Darstellung solcher Pflanzenbestandtheile verschiedene Versuche in der Regel nicht genau die gleiche Ausbeute ergeben werden, kann es auch nicht auffallen, dass kochender Weingeist aus dem Samen etwas mehr Cholin auszog, als Weingeist, welcher nur eine Temperatur von 60—70° besass.

Die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen sprechen dafür, dass die Operationen, welchen die Erbsen- und Wickensamen und die aus denselben dargestellten Extracte behufs der Darstellung von Cholin unterworfen wurden, eine Zersetzung des Lecithins nicht zur Folge hatten und dass das von mir zur Abscheidung gebrachte Cholin nicht aus letzterem entstanden war<sup>1)</sup>. Da nun ausser dem Lecithin ein Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Cholin liefert, bis jetzt nicht bekannt ist und da auch im Falle der Existenz eines solchen Bestandtheils es doch für fraglich erklärt werden müsste, ob derselbe bei den oben beschriebenen Operationen sich zersetzt, so gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass in den Erbsen- und Wickensamen das Cholin präformirt ist.

<sup>1)</sup> Es sei noch erwähnt, dass in den von Steiger und mir (loc. cit.) ausgeführten Versuchen der syrupöse Rest, welcher übrig blieb, wenn die weingeistigen lecithinhaltigen Extracte aus Pflanzensamen bei gelinder Wärme eingedunstet und die Verdampfungsrückstände mit Aether behandelt wurden, nur Spuren einer Phosphorverbindung enthielt. Dies spricht dafür, dass eine Zersetzung des Lecithins entweder gar nicht oder doch höchstens in einem nicht in Betracht kommenden Grade stattgefunden hatte.

Das Gleiche gilt wohl auch für andere Samen, aus denen Cholin abgeschieden worden ist. Für die Präformirung des Cholins in den Baumwollsamenkuchen spricht insbesondere noch die Thatsache, dass die letzteren bei der Verfütterung an landwirthschaftliche Nutzthiere eine schädliche Wirkung hervorbrachten. Diese Thatsache veranlasste Böhm zur Ausführung seiner Untersuchung, welche die Auffindung einer beträchtlichen Cholinmenge in den genannten Kuchen zur Folge hatte. Dass die nachtheilige Wirkung der letzteren auf ihren Gehalt an dem bekanntlich ziemlich giftigen Cholin zurückzuführen ist, dürfte kaum zu bezweifeln sein. Eine solche Wirkung hätte aber nicht hervortreten können, wenn das Cholin nicht in den Kuchen präformirt gewesen wäre.

Was nun zweitens das Betain betrifft, so haben bald nach der Entdeckung desselben sowohl Scheibler<sup>1)</sup> wie Liebreich<sup>2)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass es sowohl in den Rüben wie in der Rübenmelasse nicht frei oder in Form von Salzen, sondern in festerer Verbindung (ähnlich wie das Cholin im Lecithin) sich vorfinde. Liebreich stützte sich dabei auf die Resultate einiger mit Melasse von ihm ausgeführter Versuche. Als er die mit Salzsäure angesäuerte Melasse mit Goldchlorid versetzte, erhielt er einen reichlichen Niederschlag, welcher sich in gut ausgebildete Krystalle überführen liess. Bei Zerlegung derselben mittelst Schwefelwasserstoffs wurde eine beim Eindunsten sich zersetzende Lösung gewonnen, welche direct sehr wenig salzsaures Betain lieferte; eine grössere Menge dieses Salzes liess sich erst gewinnen, als jene Lösung mit Salzsäure eingedampft worden war. Ferner erhielt Liebreich nur eine sehr geringe Menge von Betain, als er die zuvor alkalisch gemachte Melasse mit Weingeist extrahirte.

Die von Liebreich ausgesprochenen Ansichten veranlassen auch Ritthausen und Weger (loc. cit.), daran zu

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Gesellschaft, Bd. 3, S. 159.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst, S. 161.

zweifeln, dass in den Baumwollensamen das Betain fertig gebildet sich vorfindet.

Es war zu prüfen, wie es sich in dieser Hinsicht mit dem Betain der Wickensamen verhält. Da bei der von mir ausgeführten Darstellung desselben die Einwirkung von Säuren auf die Extractbestandtheile keineswegs vermieden worden ist, so habe ich noch einen Versuch in folgender Weise ausgeführt: Einige Kilogramm fein gepulverter Wickensamen wurden unter Zusatz von etwas kohlensaurem Calcium mit 90procentigem Weingeist ausgekocht. Der filtrirte Extract wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit kaltem Wasser behandelt, die so erhaltene trübe Lösung mit Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde nun mit so viel Natronlauge versetzt, dass sie nur noch schwach saure Reaction besass, und sodann zum Syrup eingedunstet. Den letzteren extrahirte ich in der Wärme mit 95procentigem Weingeist, ohne zuvor Salzsäure zuzusetzen. Die auf diesem Wege erhaltene weingeistige Lösung lieferte auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridsolution eine Ausscheidung, welche fast ausschliesslich aus dem Quecksilberdoppelsalz des Cholins bestand; Betain vermochte ich daraus nicht in einer zum sicheren Nachweis genügenden Quantität zu erhalten. Dagegen liess sich aus dem beim Behandeln mit Weingeist ungelöst gebliebenen Theil des Syrups (früher als Syrup B bezeichnet) durch Ausfällen mittelst Phosphorwolframsäure Betain gewinnen. Dasselbe wurde nach der Abscheidung aus dem Phosphorwolframsäure-Niederschlag krystallisirt erhalten; ferner stellte ich das Chlorhydrat und das Golddoppelsalz dar. Zur Identificirung dienten die Reactionen, sowie eine Goldbestimmung im Golddoppelsalz (gefunden 43,38%, berechnet 43,10% Au). Die Ausbeute war aber in diesem Falle ohne Zweifel eine weit geringere als früher. Es scheint demnach, dass saure Beschaffenheit der Extracte günstig auf die Gewinnung des Betains wirkte und dass somit die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie bei der Rübenmelasse.

Um aber die hier besprochene Frage mit Sicherheit dahin entscheiden zu können, dass während der Verarbeitung der genannten pflanzlichen Objecte Betain sich bildet, müsste doch zuvor ein Pflanzenbestandtheil isolirt werden, welcher bei der Spaltung Betain liefert. Bis jetzt ist dies meines Wissens nicht geschehen.

Es ist schliesslich noch die Frage zu stellen, ob das Vorkommen von Cholin in den Wicken- und Erbsensamen als hinderlich für die Verwendung der letzteren zur thierischen Ernährung zu betrachten ist. Diese Frage kann verneint werden. Die in den genannten Samen von mir gefundenen Cholin-Quantitäten sind so gering, dass im Falle der Verfütterung dieser Samen eine schädliche Wirkung derselben kaum befürchtet werden kann.

---