

Über die quantitative Bestimmung von Cholin und Betain in pflanzlichen Stoffen und einige Bemerkungen über Lecithine.¹⁾

Von

Vladimír Staněk.

(Der Redaktion zugegangen am 12. Juni 1906.)

Cholin wurde, wie aus den ungemein zahlreichen Literaturangaben ersichtlich ist, in den einzelnen Organen von Pflanzen wiederholt nachgewiesen. So fanden E. Schulze, Ritthausen, Jahns und eine Reihe älterer und jüngerer Forscher dasselbe in vielen Samen; als Bestandteil des Lecithins und des Pflanzengrüns²⁾ ist es überhaupt in allen Pflanzen enthalten. Dem entgegen scheint Betain weniger verbreitet zu sein, denn nach der mir zugänglichen Literatur³⁾ wurde Betain (immer neben Cholin oder wenigstens Lecithin) in folgenden Pflanzen konstatiert: Die im *Lycium barbarum* von Husemann und Marmée⁴⁾ gefundene Base Lycin ist identisch mit dem später von Scheibler⁵⁾ aus Zuckerrüben dargestellten Betain; in Samen der *Trigonella faenum graecum* ist es neben Cholin und Trigonellin von Jahns nachgewiesen worden⁶⁾ und derselbe Autor⁷⁾ hat es auch aus dem Samen der *Artemisia cina* dargestellt. Schulze⁸⁾ hat es in der Wicke und gemeinsam mit Frankfurter⁹⁾ in den Malz-

¹⁾ Vorgelegt der böhmischen Akademie am 19. Januar 1906.

²⁾ Hoppe-Seyler, Diese Zeitschrift, Bd. III, S. 339.

³⁾ Einige Zitate sind aus der «Biochemie der Pflanzen» von Dr. F. Czapek genommen.

⁴⁾ Liebigs Ann., Bd. CCCLXXXIII, S. 245.

⁵⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. II, S. 292.

⁶⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 2520.

⁷⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXVI, S. 1493.

⁸⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XV, S. 140, und Bd. XVIII, S. 205.

⁹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 1827.

und Weizenkeimen und mit Ulrich¹⁾ in Futterrüben, Ritt-
hausen und Weger²⁾ im Baumwollensamen, in *Lathyrus*
sativus und *Cicer arietinum*, Orlow³⁾ in der Wurzel von
Althaea, Nailor⁴⁾ in der *Cascarillarinde*, v. Planta⁵⁾ in den
Knollen von *Stachys tubifera*, wo es gemeinsam mit Stachydrin
vorkommt;⁶⁾ in der neuesten Zeit von Velich⁷⁾ in der roten
Rübe nachgewiesen.

Bei den angeführten Arbeiten wurde das Betain (samt
den anderen Basen) meistens durch Quecksilberchlorid aus den
alkoholischen Extrakten, die eventuell vorher mit Bleiessig
(Schulze) gereinigt waren, oder nach dem Verdampfen des
Alkohols mittels Phosphorwolframsäure gefällt. Scheibler hat
das Betain aus dem Zuckerrübensaft direkt mit Phosphor-
wolframsäure gefällt, von anderen Forschern wurden auch die
Jodide des Quecksilbers und Wismuts angewendet.

Die Mängel der erwähnten Methoden habe ich in einer
Arbeit über die Fällung und Scheidung von Cholin und Betain
mittels Kaliumtrijodid⁸⁾ angeführt und ist mir gelungen, durch
geeignete Anwendung dieser Methoden das Betain und Cholin
in einigen Pflanzenprodukten zu bestimmen.

Auf Grund zahlreicher Versuche habe ich die folgende
Methode ausgearbeitet: Die lufttrockene Substanz wird ge-
mahlen und mit 96^o/₁₀₀igem Alkohol so lange extrahiert, bis fast
alle löslichen Stoffe ausgelaugt sind. Dann wird der Alkohol
abdestilliert und die wässrige Lösung mit Barytwasser ge-
kocht, um die Lecithine zu zersetzen. Cholin verträgt nach
Gulewitsch⁹⁾ das Kochen mit Barytwasser ohne Zersetzung,

¹⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstation, Bd. XXVI, B. 41.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXX, S. 32.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1893, Bd. I, S. 37.

⁴⁾ Ph. J. 1898, S. 1447; Czapek, Bd. I, S. 161.

⁵⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 1699.

⁶⁾ v. Planta u. Schulze, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXVI,
S. 939.

⁷⁾ Věstník české Akademie, Bd. XIII, S. 16.

⁸⁾ Věstník české Akademie, Bd. XII, S. 36; Diese Zeitschrift, Bd. XLVI,
S. 280.

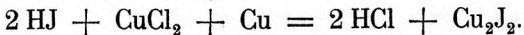
⁹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 513.

wenn die Lösung verdünnt ist. Nach Fällung des überschüssigen Baryums mittels Kohlendioxyd wurde filtriert, das Filtrat konzentriert und mit Tannin gefällt. Nach der Beseitigung des gewöhnlich sehr bedeutenden Niederschlages wurde der Überschuß des Reagens mit Baryhydrat entfernt, nach der Filtration die Lösung schwach mit Schwefelsäure angesäuert und zum dünnen Sirup eingedampft.

Anfangs versuchte ich das Cholin mittels Kaliumtrijodid in Gegenwart von Natriumbicarbonat zu fällen, beobachtete jedoch, daß das Jod in alkalischer Lösung zu energisch mit den organischen Substanzen reagiert, so daß ziemlich viel Jodoform und Jodwasserstoff entsteht, die Lösung sauer wird und Betain in den Niederschlag des Cholins mitübergeht. Es erwies sich als vorteilhafter, zuerst beide Basen aus saurer Lösung zusammen zu fällen und die Scheidung erst nachträglich auszuführen. Die Fällung wurde stets zweimal ausgeführt, da Betain nur aus einem stark sauren Medium ausfällt, in welchem sich aber Cholin nicht quantitativ durch Kaliumtrijodid zur Abscheidung bringen läßt. Es wurde folgendermaßen verfahren: Der obenerwähnte Sirup wurde auf etwa 20° Bx verdünnt, schwach mit Schwefelsäure angesäuert und solange Kaliumtrijodidlösung zugefügt, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Das Kaliumtrijodid scheidet bei stärkerer Verdünnung Jod ab, doch ist der Niederschlag von ganz anderer Beschaffenheit als die ausgeschiedenen Perjodide, und man kann bei einiger Übung die Grenze genau erkennen. Anfänglich suchte ich dieser Schwierigkeit durch Anwendung verdünnterer Lösungen von Jod in Jodkaliumlösung (etwa 15%ige KJ-Lösung wurde mit Jod gesättigt) auszuweichen. Nach der Fällung wurde ein kleiner Teil der Flüssigkeit abgehoben und geprüft, ob sich bei weiterem Zusatze des Reagens noch ein Niederschlag bildet. Nach sechsständigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag mit Wasser abgespült oder, falls er pulverig war, auf dem Wittschen Filter abgesaugt. Das Filtrat wurde mit Kochsalz gesättigt und soviel Schwefelsäure zugesetzt, daß die Flüssigkeit etwa 10% derselben enthielt, und mit Kaliumtrijodid gefällt. Das Perjodid wurde dann abgesaugt und zuerst

mit einer gesättigten Kochsalzlösung, dann mit der geringsten Menge Wasser gewaschen.

Beide Fraktionen des Perjodides wurden vereinigt und in Chlorhydrate übergeführt, indem in einer Porzellanschale zu dem erwärmten Wasser mit den Jodverbindungen molekulares Kupfer solange zugesetzt wurde, bis der Jodgeruch verschwunden und die Perjodide in lösliche Jodhydrate umgewandelt waren. Diese wurden durch Kupferchlorid und Kupfer in Chlorhydrate übergeführt nach der Gleichung



Nach dem Abkühlen wurde das Kupferjodür abgesaugt, gewaschen, aus dem Filtrat das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff gefällt und dann die Lösung nach dem Entfärben mittels Blutkohle auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft.

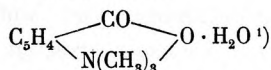
Das weitere Vorgehen hängt von der Menge des Betains ab. Ist der Rückstand syrupartig und trocknet er langsam zu einer krystallinischen Masse aus, so enthält derselbe viel Cholinchlorhydrat; in dem Falle, daß sich zu Ende des Eindampfens Krystalle abscheiden und der Rückstand breiartig und deutlich krystallinisch wird und sich schwer in Alkohol löst, so weist dies auf größere Mengen von Betain hin. Im ersteren Falle lösen wir die Chlorhydrate in der etwa 30 bis 40fachen¹⁾ Menge Wasser, neutralisieren mit Soda, setzen etwa 2% NaHCO_3 zu und fällen das Cholin mit Kaliumtrijodid. Nach 6 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert und auf oben beschriebene Weise in Chlorhydrat übergeführt. Das Filtrat nach der Cholinperjodidfällung wird auf das ursprüngliche Volumen eingeengt, mit Kochsalz gesättigt, stark mit Schwefelsäure versetzt und durch Kaliumtrijodid das Betainperjodid gefällt. Nach 3 Stunden wird filtriert, mit Salzlösung und wenig Wasser gewaschen und in Chlorhydrat übergeführt.

Im zweiten Falle, wo wir neben Cholin große Mengen Betain erwarten können, ist es vorteilhafter, den Hauptanteil

¹⁾ Kürzlich beobachtete ich, daß auch Betain als Base aus sehr konzentrierten Lösungen, namentlich bei Gegenwart von viel anorganischen Salzen (z. B. Natriumchlorid oder Carbonat) mit Kaliumtrijodid fällt. Es entsteht dabei ein brauner Niederschlag, der in Wasser löslich ist.

desselben mit Alkohol zu scheiden. Man trocknet die Chlorhydrate durch wiederholtes gründliches Verreiben mit absolutem Alkohol und Abdampfen auf einem Wasserbade, spült mit der etwa 20fachen Menge absolutem Alkohol in ein Becherglas ab, kocht auf und läßt etwa eine Stunde bei einer möglichst niedrigen Temperatur stehen. Dann wird das abgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt und gut mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen. Mit dem Filtrat verfährt man in oben beschriebener Weise.

Freilich läßt sich voraussehen, daß die auf diese Weise bereiteten Chlorhydrate keine reinen Salze des Cholins und Betains sind, da Jodjodkalium ein Fällungsmittel für eine ganze Reihe von stickstoffhaltigen Stoffen ist, die sich in Pflanzen vorfinden können, z. B. Eiweißstoffen, Peptonen, Purinbasen, Alkaloiden, Trimethylamin und einigen dem Cholin und Betain verwandten Basen: Trigonellin, Stachydrin und Muscarin. Bei der beschriebenen Arbeitsweise werden durch Barythydrat und besonders Tannin die Eiweißstoffe gänzlich, Peptone und Purinbasen fast gänzlich gefällt; der Rest derselben wird wahrscheinlich durch Kupferchlorür und -jodür zurückgehalten. Trimethylamin destilliert beim Kochen mit Barythydrat ab und es bleiben somit nur die Alkaloide und dem Cholin und Betain verwandte Stoffe zurück. Vom Trigonellin habe ich mich überzeugt, daß es bei der Fällung in die Betainfraktion übergeht, wie nach seiner Konstitution zu erwarten war, da es das Methylbetain der Nikotinsäure ist:



Muscarin ging beim Fällen in die Fraktion von Cholin über, wie ich mich durch Fällen des Extraktes der Fliegenpilze durch Jodjodkalium in Gegenwart von NaHCO_3 überzeugte. Die ausgeschiedenen Perjodide wurden in Chlorhydrate übergeführt und von Herrn Prof. Dr. A. Velich auf die physiologische Reaktion des Muscarins geprüft, die auch wirklich selbst in großer Verdünnung eintrat.

¹⁾ Jahns, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XX, S. 2840.

Stachydrin, das von A. v. Planta¹⁾ in den Knollen von *Stachys tubifera* gefunden wurde, war mir vorderhand nicht zugänglich.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, daß es stets notwendig ist, die Chlorhydrate auf ihre Identität zu prüfen. Dies wurde in meinem Falle dadurch ausgeführt, daß das gewonnene Chlorhydrat des Cholins im absoluten Alkohol gelöst und entweder ganz oder zum Teil mittels Platinchlorid gefällt wurde. Der Niederschlag wurde in einen Goochschen, mit Asbest ausgelegten Tiegel filtriert, bei 110° getrocknet und gewogen. Sodann wurde in einem Teile des Niederschlages die Menge des Platins bestimmt (100 Teile wasserfreien Chloroplatinates von Cholin enthielten 39,35 Teile Cholin und 31,64% Pt). Der Rest wurde in warmem Wasser gelöst und nach dem Eindampfen krystallisieren gelassen, wobei sich das Cholinchloroplatinat in schönen Platten ausschied, die mit der Pincette herausgehoben und von den eventuell übrigen Substanzen getrennt wurden. Nach dem Trocknen bei 110° wurde von neuem der Platingehalt bestimmt.

Das Chlorhydrat von Betain wurde ebenfalls bei 100° getrocknet und gewogen, sodann in einem Anteile die Acidität und der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt (1 ccm n_{10} -Lauge entsprechen 15,316 mg Chlorhydrat. Zur Neutralisation des Ammoniaks, das durch Verbrennen mittels Schwefelsäure entsteht, sind soviel Kubikzentimeter n_{10} -Lauge nötig, wie n_{10} -Lauge zur Bestimmung der Acidität.) In einem weiteren Anteile wurde der Aschengehalt durch Verkohlen und Auslaugen bestimmt. Manchmal war etwas Natriumchlorid vorhanden. Endlich wurde das Chloraurat durch Fällen der konzentrierten Lösung mittels Chlorgoldlösung und Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure dargestellt. Wo das Material hinreichte, wurde das Chloraurat der fraktionierten Krystallisation unterworfen und in jeder Fraktion das Gold bestimmt. In dem von mir untersuchten Material (nur die Erbse bildet in dieser Beziehung eine Ausnahme) ist es mir jedoch nicht gelungen, andere Basen als Cholin und Betain zu isolieren.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 1699.

I Material	II Trocken- substanz	III Ange- wen- det g	IV Gewonnen:		VI Cholin g	VII Betain g	IX in 100 Teilen gefunden:		XI Cholin aus ge- fundenem Lecithin berechnet: g	XII Lecithin nach Literatur- angaben g	Bemerkungen
			Cholin- chloro- platinat g	Betain- chlor- hydrat g			Cholin g	Betain g			
Korn	95.17	4280	2.10	3.68	0.83	0.29	0.076	0.16	0.025	0.57	Material zwei Jahre alt
Hafer	93.01	2720	3.65	—	1.44	0.53	—	0.36	0.056	0.74	
Gerste	93.04	3500	3.11	1.61	1.22	0.85	0.040	0.28	0.041	0.47—0.74	
Weizen	96.38	4880	5.98	5.07	2.35	0.48	0.092	0.18	0.027	0.43—0.65	
Pferdeböhen	95.56	4620	11.32	9.08	4.45	0.96	0.173	0.73	0.117	0.81	
Linsen	91.26	2770	6.43	9.32	2.53	0.91	0.294	0.87	0.130	1.20	
Erbsen	92.35	2980	5.61	1.6 Trigonellin- chloraurat ¹⁾	2.21	0.74	0.016 Trigonellin	0.77	0.122	1.23	
I. Rübensamenknäule	93.76	1000	0.37	10.23	0.15	0.15	0.900	0.24	0.036	2)	
II. Rübensamenknäule	95.17	973	0.58	12.76	0.23	0.24	1.153	0.33	0.049		
Kornpflanzen ca. 20 Tage alt)	100	200	?	0.676	?	?	0.300	?	?	—	
Rübenblätter	17.50	960	0.72	2.09	0.28	0.29	0.590	?	?	—	Durchschnitt aus 48 Mustern (à 20 g)
Alte Rübenblätter	100	100	—	3.38	—	—	2.974	?	?	—	Lufttrocken, 7 Monate alt
Rübenblätter	14.14	500	Betain und Cholin aus Stickstoff Chlorhydrates berechnet			0.40	0.106	0.10	0.015	—	Analysiert einige Stunden nach der Ernte.
Junge Rübenpflänzchen (5 Tage alt)	12.48	750				0.15	0.082	0.083	0.15	0.082	

¹⁾ Trigonellin als Chloraurat identifiziert.

²⁾ Nach Stoklasa (Listy Cukrovarnické, Bd. XV, S. 205, 221, 241) bezieht sich auf 30 Tage alte Pflänzchen und ist hier auf 12,48% Trockensubstanz berechnet.

³⁾ Geschälte Rübensamen enthalten nach Stoklasa (l. c.) 0,15% Betain.

Doch erhält man beim Umkrystallisieren des Cholinchloroplatinates stets eine geringe Menge anderer ähnlicher Verbindungen, die jedoch zur genauen Bestimmung des Platingehaltes nicht ausreichte. Die letzten Fraktionen des Betainchloraurates waren schmierig und es schied sich mit ihnen beim Eindampfen mit Salzsäure auch Gold aus, sodaß an eine Identifikation der Substanz nicht zu denken war.

Nach der beschriebenen Methode habe ich eine Reihe landwirtschaftlicher Produkte geprüft.¹⁾ Die Getreidearten und Hülsenfrüchte wurden etwa 5 Monate nach der Ernte zu Schrot gemahlen und mir zugesendet. Aus verschiedenen Gründen konnte ich das Material nicht gleich verarbeiten und dasselbe blieb an einem trockenen Orte fast 2 Jahre liegen. Die Produkte entstammten — soweit nicht anders angegeben ist — dem Erntejahre 1903 und wurden im Frühjahr 1905 verarbeitet. Obwohl das Material an sehr geeigneter Stelle aufbewahrt war, und keine Spur von Schimmel oder dumpfigem Geruch zu bemerken war, so wurden doch einige bemerkenswerte Erscheinungen beobachtet, wie später noch näher ausgeführt wird. In der Tabelle S. 340—341 sind die Resultate der durchgeführten Bestimmungen enthalten.

In den angeführten Produkten wurde, soweit mir bekannt, Betain bisher nicht nachgewiesen. Nur beim Weizen und der Gerste wurde es von Schulze und Frankfurter in dem Keimen und Keimlingen gefunden,²⁾ sodaß seine Gegenwart im Korne zu erwarten stand, gerade so wie in den Blättern und Samen der Zuckerrübe. Auffällig ist die Abwesenheit von Betain in der Erbse, wo es durch das Trigonellin ersetzt ist, und im Hafer, wo in der Betainfraktion eine geringe Menge des Chlorhydrates einer Base enthalten war, deren nähere Bestimmung mir bis jetzt nicht gelungen ist. Vielleicht ist dies ebenfalls Trigonellin.³⁾ Die Gegenwart größerer Mengen von Betain in manchen Samen

¹⁾ Den größten Teil der Produkte hat mir Herr Dr. Čestmír Lang in Zahrádka freundlichst zugesendet, wofür ich ihm hiermit meinen Dank abstatte.

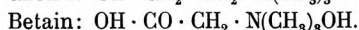
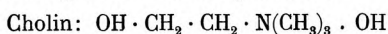
²⁾ l. c.

³⁾ Czapek, Biochemie, Bd. II, S. 286.

(der Linse, Zuckerrübe, Pferdebohnen, in den Blättern der Rübe), seine Verbreitung im Pflanzenreiche und der Umstand, daß er beim Keimen in die Keime übergeht, weisen darauf hin, daß Betain bei den Lebensprozessen der genannten Pflanzen eine bedeutende Rolle spielt. Nach der Ansicht von Scheibler¹⁾ und von Liebreich²⁾ kann Betain in den Lecithinen das Cholin vertreten. Ein solches Betainlecithin hat v. Lippmann³⁾ einmal dargestellt. Doch findet sich das Betain auch frei in den Pflanzen vor,⁴⁾ wie aus dem Umstande, daß seine Menge oft jene des Lecithins übersteigt, zu schließen ist.

Ist vielleicht Betain in manchen Samenarten ein Reservestoff für den Aufbau der Lecithine, deren Menge beim Keimen am Lichte⁵⁾ bedeutend wächst?

Eine solche Zunahme an Lecithin haben beobachtet: Maxwell,⁶⁾ Stoklasa⁷⁾ und Wallerstein⁸⁾. Für die obige Annahme würde die nahe Verwandtschaft beider Basen in chemischer Beziehung sehr wohl sprechen:



Cholin ist eine unbeständige starke Base, während Betain ungewöhnlich stabil und somit auch neutral ist und sich sonst besser als Reservestoff eignen würde.

Es ist bekannt, daß das Betain aus Cholin durch Oxydation entsteht.⁹⁾ Ich habe versucht, das Cholin aus Betain durch Reduktion zu erhalten, doch gelang dies nicht, selbst bei Anwendung der energischsten Reduktionsmittel wie Natriumamalgam und Natrium in Amylalkohollösung. In der Pflanzenzelle gehen jedoch unter Einwirkung von Licht noch energischere

1) Zeitschrift d. Vereins f. Zuckerind., Bd. XIX, S. 424.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. II, S. 13.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1887, S. 3205.

4) Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. XV, S. 140.

5) Wenn die Samen im Dunkeln keimen, nimmt die Menge des Lecithins ab (Schulze und Frankfurter).

6) Amer. Ch. J., Bd. XIII, S. 16, 428, cit. Czapek, Bd. I, S. 156.

7) Listy Cukrovarniké, Bd. XV, S. 205.

8) Chem. Zentralbl. 1897, Bd. I, S. 63.

9) Liebreich, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. II, S. 12.

Reduktionsvorgänge vor, die nachzuahmen bis jetzt nicht gelungen ist.

In den Produkten, welche lange Zeit gemahlen lagerten, war auffällig die geringe Menge des Cholins, obwohl das gesamte Cholin sowohl das präformierte, wie das in den Lecithinen enthaltene bestimmt wurde.

Als ich die Menge des Cholins in den Lecithinen, die nach den Literaturangaben in den entsprechenden Pflanzensamen enthalten sind, berechnete (siehe Tabelle, K. XII.) und mit meinen Resultaten verglich, fand ich in einer ganzen Reihe von Fällen, daß die Menge des Cholins, die in den Lecithinen vorausgesetzt wird, weitaus jene überwiegt, die ich wirklich gefunden habe. Ich bestimmte das Lecithin in den von mir untersuchten Produkten nach der Methode von Schulze:¹⁾

20 g²⁾ des auf der Dreefschens Mühle feinstgemahlene Materials wurde im Vakuum über Chlorcalcium bei 50—60° getrocknet mittels Äther, der über Natrium rektifiziert war, extrahiert, der Rückstand nach der Extraktion im Vakuum von Äther befreit und dreimal mit je 200 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Nachdem wurde der alkoholische Extrakt mit dem ätherischen vereinigt, eingedampft und in einer Platinschale getrocknet, mittels Soda und Salpeter verbrannt, und in der Schmelze P_2O_5 nach der Molybdänmethode bestimmt. Die eingewogene Menge $Mg_2P_2O_7$ ergibt, mit dem Faktor 7,27 multipliziert, die Menge des Lecithins. Die Resultate sind, wie aus der Kolumme X der Tabelle ersichtlich ist, merklich kleiner als die in der Literatur angegebenen.³⁾ Man kann annehmen, daß das Lecithin während des langen Lagerns der gemahlene Samen in seine Komponenten zerfiel: die Distearyl-(oder Palmityl-)glycerinphosphorsäure, die Glycerinphosphorsäure oder beide und Cholin, welches, da unbeständig, einem weiteren Zerfalle unterlag.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XX, S. 225.

²⁾ Schulze hat etwa 15 g Substanz und 150 ccm Alkohol angewendet; mit Rücksicht auf die geringere Menge Lecithin verwendete ich zur Bestimmung größere Substanzmengen.

³⁾ Ich habe auch den Lecithingehalt in frischen Samen bestimmt. Die Resultate nähern sich sehr denen von Schulze.

Es läßt sich nicht erwarten, daß es sich bis auf Betain oxydieren würde, da dieses z. B. in der Erbse und dem Hafer, die unter gleichen Bedingungen lagerten, nicht einmal in Spuren gefunden wurde.

Den Zerfall von Lecithin beim Lagern an der Luft hat auch Jaeckle¹⁾ im Eierteige beobachtet, in welchem nach der Menge des Lecithins auf die Menge der Eier resp. des Eigelbes zurückgeschlossen wurde. Er wies nach, daß infolge der Abnahme des Lecithins diese Schlußweise unrichtig ist.

Die Abnahme an Cholin ist besonders in den 3 letzten Fällen der Tabelle auffällig. Im Blattwerk der Zuckerrübe, welches etwa 7 Monate an der Luft und Licht lagerte, ließ sich kein Cholin nachweisen; zur Bestimmung des Lecithins reichte leider das Material nicht aus. In einer Probe frischer Blätter war die vorhandene Menge Cholin nicht nur für das Lecithin ausreichend, sondern überwog sogar noch.

Doch selbst die angenommene Abnahme an Lecithin erklärte den Mangel an Cholin nicht vollkommen. In den meisten Fällen übertrifft der aus der Lecithinmenge berechnete Cholin-gehalt den wirklich gefundenen. Manchmal sind die Differenzen klein, sodaß sie auf Versuchsfehler zurückgeführt werden könnten, bei der Linse und den Pferdebohnen handelt es sich um Gramme Cholin, die wohl kaum hätten übersehen werden können.

Die angeführte Divergenz der Resultate kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Entweder ist in den betreffenden Produkten Betainlecithin²⁾ vorhanden oder es kommen in dem ätherischen und alkoholischen Extrakt phosphorhaltige Stoffe vor, die kein Lecithin sind. Vielleicht handelt es sich um die, die durch den Zerfall von Lecithin hätten entstehen können. Die Salze der Distearylglycerinphosphorsäure sind ätherlöslich,³⁾ die freie Glycerylphosphorsäure ist in Alkohol löslich und auch ihre Salze sind nicht vollkommen unlöslich, wie ich mich durch folgenden Versuch überzeugt habe:

a) 2,3 g Natriumglycerophosphat (50%ig, Merck) wurde

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußm., Bd. VII, S. 513 u. 673.

²⁾ v. Lippmann, l. c.

³⁾ Beilstein, Bd. I, S. 446.

in Filtrierpapier aufgesogen und bei 60° im Vakuum getrocknet. Nach dem Zerreiben wurde 3mal mit 150 ccm mittels Natrium entwässerten Alkohols je 1/2 Stunde gekocht, dann filtriert; beim Abkühlen schied sich kein Niederschlag ab. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand, wie oben, mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Phosphorsäure bestimmt. Es wurden eingewogen 5,5 mg $Mg_2P_2O_7 = 40,0$ mg Lecithin, was auf die gewöhnlich verwendete Substanzmenge (20 g) berechnet etwa 0,2% entsprechen würde.

b) 2,0 g saure Natriumglycerophosphorsäure (von 50%), dargestellt durch Sättigen der Glycerophosphorsäure mittels Alkali bis zur alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein und Zusatz einer gleichen Gewichtsmenge der Säure wurden zur Sirupdicke eingedampft, in Filtrierpapier aufgenommen und getrocknet. Es wurde gefunden 29,0 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 218,8 mg Lecithin oder auf die gewöhnlich verwendete Substanzmenge (20 g) berechnet 1,5%.

E. Schulze gibt in seinen Arbeiten über Lecithin an, daß die gesamten, durch absoluten Alkohol nach seiner Vorschrift ausgelaugten Phosphorverbindungen bis auf einen ganz geringen Anteil in Äther löslich sind. Dies würde auf Abwesenheit von Glycerinphosphaten in den von Schulze untersuchten Samen hinweisen.

Weitere Versuche sollen zeigen, ob die Ansicht über das Vorkommen von Betainlecithinen oder sonstigen Stoffen, die zwar alkohol- und ätherlöslich, jedoch keineswegs Lecithin wären, richtig ist.

Laboratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie
in Prag.

I Material	II Trocken- substanz %	III Ange- wen- det g	IV Gewonnen:		V Entspricht:		VII	
			Cholin- chloro- platinat g	Betain- chlor- hydrat g	Cholin g	Betain g		
Korn	95,17	4280	2,10	3,68	0,83	3,24		
Hafer	93,01	2720	3,65	—	1,44	—		
Gerste	93,04	3500	3,11	1,61	1,22	1,40		
Weizen	96,38	4880	5,98	5,07	2,35	4,46		
Pferdebohnen	95,56	4620	11,32	9,08	4,45	7,98		
Linsen	91,26	2770	6,43	9,32	2,53	8,20		
Erbsen	92,35	2980	5,61	1,6 Trigonellin- chloraurat ¹⁾	2,21	0,51 Trigonellin		
I. Rübensamenknäule	93,76	1000	0,37	10,23	0,15	9,00		
II. Rübensamenknäule	95,17	973	0,58	12,76	0,23	11,22		
Kornpflanzen (ca. 20 Tage alt)	100	200	?	0,676	?	0,595		
Rübenblätter	17,50	960	0,72	2,09	0,28	1,84		
Alte Rübenblätter	100	100	—	3,38	—	2,977		
Rübenblätter	14,14	500	Betain und Cholin aus Stickstoff des Chlorhydrates berechnet					
Junge Rübenpflänzchen (45 Tage alt)	12,48	750						

¹⁾ Trigonellin als Cloraurat identifiziert.

²⁾ Nach Stoklasa (Listy Cukrovarnické, Bd. XV, S. 205, 224, 241). Die Angabe bezieht sich auf 30 Tage alte Pflänzchen und ist hier auf 12,48% Trockensubstanz berechnet.

³⁾ Geschälte Rübensamen enthalten nach Stoklasa (l. c.) 0,45% Lecithin.

VIII Cholin g	IX Betain g	X Lecithin g	XI Cholin aus ge- fundenem Lecithin berechnet: g	XII Lecithin nach Literatur- angaben g	Bemerkungen
0,019	0,076	0,16	0,025	0,57	
0,053	—	0,36	0,056	0,74	
0,035	0,040	0,28	0,041	0,47—0,74	
0,048	0,092	0,18	0,027	0,43—0,65	Material
0,096	0,173	0,73	0,117	0,81	zwei
0,091	0,294	0,87	0,130	1,20	Jahre alt
0,074	0,016 Trigonellin	0,77	0,122	1,23	
0,015	0,900	0,24	0,036	*)	
0,024	1,153	0,33	0,049		
?	0,300	?	?	—	Frische Pflanzen haben 10,21% Trockensub- stanz
0,029	0,590	?	?	—	Durchschnitt aus 48 Mustern (à 20 g)
—	2,974	?	?	—	Lufttrocken, 7 Monate alt
0,040	0,106	0,10	0,015	—	Analysiert einige Stunden nach der Ernte.
0,015	0,082	0,083	0,013	0,16 ³⁾	