

Über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine.

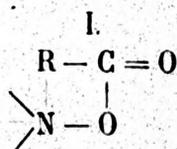
Von

E. Schulze und G. Trier.

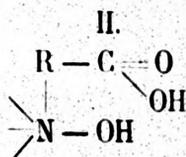
(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 15. Mai 1910.)

In den Pflanzen findet man neben Cholin und neben stickstoffhaltigen Stoffen, die man für primäre und sekundäre Produkte des Abbaues der Proteine erklären kann, nicht selten zwei Stickstoffverbindungen, deren Entstehung und deren physiologische Bedeutung noch nicht genügend aufgeklärt worden sind, nämlich das Betain, $C_5H_{11}NO_2$, und das Trigonellin $C_7H_7NO_2$; ihnen schließt sich das Stachydrin $C_7H_{13}NO_2$ an, welches bis jetzt zwar nur in zwei Pflanzen nachgewiesen wurde, vielleicht aber doch eine größere Verbreitung besitzt. Man kann diese drei Körper zusammen als «Betaine» bezeichnen; denn das Trigonellin ist bekanntlich das Methylbetain der Nikotinsäure, während das Stachydrin das Methylbetain der Hygrinsäure ist (der Beweis dafür wird in der nachfolgenden Abhandlung gegeben). Im chemischen Verhalten sind diese drei Stoffe einander sehr ähnlich. Sie sind leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol lösen sie sich; die Lösungen reagieren neutral. Mit Säuren verbinden sie sich zu gut krystallisierenden, sauer reagierenden Salzen; mit Goldchlorid und Merkurichlorid geben sie krystallinische Doppelsalze, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auch im Verhalten gegen die sogenannten Alkaloidreagenzien zeigen sie Übereinstimmung. Bemerkenswert sind insbesondere die Reaktionen mit Kaliumquecksilberjodid und Kaliumtrijodid. Durch diese beiden Reagenzien werden sie nur in saurer, nicht in alkalischer Lösung gefällt. Mit Kaliumquecksilberjodid geben sie Niederschläge, die im überschüssigen Reagens sich lösen; reibt man die Wandung des Gefäßes mit einem Glasstab, so scheiden sich, falls die Versuchsbedingungen richtig getroffen sind, aus der Lösung feine gelbe Krystalle

aus. Die Betaine sind gleichzeitig quaternäre Ammoniumbasen und Carbonsäuren. Man nimmt an, daß im Molekül der freien Verbindungen eine gegenseitige Absättigung der sauren und basischen Komponenten stattfindet, und formuliert die diesen Verbindungen gemeinsame Gruppe in folgender Weise:



Da indessen alle drei Verbindungen auch je ein Molekül Wasser enthalten, so ist für die krystallisierten freien Betaine die folgende Formulierung vorzuziehen:



Ob außer den oben genannten drei «wahren Betainen» sich noch andere ihnen gleichzustellende Verbindungen in den Pflanzen vorfinden, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit ermittelt;¹⁾ doch muß es für nicht unwahrscheinlich erklärt werden. Auch wird man kaum irren, wenn man annimmt, daß das Vorkommen jener drei Betaine sich nicht auf diejenigen Pflanzen beschränkt, in denen sie bisher nachgewiesen worden sind. Es muß

¹⁾ Man pflegt heute alle Verbindungen als «Betaine» zu bezeichnen, in welchen man die unter I. angeführte Anhydridbildung zwischen Ammonium- und Carboxylgruppe annimmt. So wird z. B. auch die bei der Oxydation des Cotarnins schon von Wöhler (Wöhler, *Annalen der Chemie*, Bd. L, S. 24. — Von Gerichten, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, Bd. XIII, S. 1635. — *Annalen d. Chemie*, Bd. CCX, S. 79. — Roser, *Annalen d. Chemie*, Bd. CCXXXIV, S. 116. — Kirpal, *Wiener Monatshefte f. Chemie*, Bd. XXIV, S. 519) erhaltene Apophyllensäure hin und wieder als ein «Betain» bezeichnet (Methylbetain der Cinchomeronsäure).

Von natürlich vorkommenden Alkaloiden hatte man früher, sehr mit Unrecht, auch das Pilocarpin in diese Gruppe eingereiht. (Hardy und Calmels, *Compt. rend.*, Bd. CII, S. 1116, 1251, 1562; Bd. CIII, S. 277; Bd. CV, S. 68. — Jowett, *Proceed. Chem. Society*, Bd. XXI, S. 172. — Pinner, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, Bd. XXXVIII, S. 2560.)

Ferner werden auch Chrysanthem (Marino-Zucco, *Atti d. R. Accad. d. Lincei*, Bd. IV, S. 247) und Damascenin (Keller, *Archiv der Pharmazie*, Bd. CXXLVI, S. 1) als Betaine bezeichnet, wiewohl über die

ferner für möglich erklärt werden, daß in manchen Pflanzen zwei oder mehrere Betaine neben einander sich vorfinden. Allerdings war bis jetzt kein solcher Fall bekannt; in der nachfolgenden Abhandlung bringen wir aber den Beweis dafür, daß in den Stachysknollen neben Stachydrin auch Trigonellin, freilich nur in sehr kleiner Menge, enthalten ist. Man wird zu prüfen haben, ob nicht auch noch in anderen Objekten ein Betain von einer kleinen Quantität eines zweiten begleitet wird. Falls die Prüfung positive Resultate liefert, so würde dies für die Betrachtungen über die Entstehung der Betaine in den Pflanzen von Interesse sein.

Zu den Aufgaben, die bei Fortführung der Untersuchungen über die pflanzlichen Betaine noch zu lösen sind, gehört also nach unserer Ansicht die Entscheidung der Frage, ob nicht diese Stickstoffverbindungen in den Pflanzen in weit größerer Verbreitung vorkommen, als man bisher angenommen hat. Bei dieser Sachlage ist es aber von Interesse, nach den Mitteln zu fragen, die man zur Darstellung der genannten Pflanzenbestandteile, zu ihrer Trennung und zu ihrer Identifizierung zur Verfügung hat. Ehe wir auf diesen Gegenstand eingehen, wollen wir aber die Frage erörtern, welche physiologische Bedeutung die Betaine für die Pflanzen haben. Die Kenntnisse, die wir zurzeit besitzen, genügen nicht zur sicheren Beantwortung dieser Frage; aber wir können doch wenigstens behaupten, daß die genannten Stoffe im pflanzlichen Stoffwechsel ein anderes Verhalten zeigen, als das Asparagin, das Glutamin und die beim Abbau der Proteine entstehenden Mono- und Diaminosäuren. Diese Stoffe bilden sich regelmäßig während der Keimung der Samen, verschwinden aber später aus den Pflanzen entweder vollständig oder bis auf einen geringen Rest, da sie zur Neubildung von Proteinen verwendet werden; das

Konstitution des ersteren noch keine genügend begründete Ansicht ausgesprochen werden kann, während das letztere als sekundäre Base überhaupt hier nicht in Betracht kommt.

Betain, Stachydrin und Trigonellin unterscheiden sich übrigens von diesen, wie auch den anderen Alkaloiden wesentlich, nicht nur durch ihre physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften, sondern auch durch ihre Verbreitung in Pflanzen verschiedener Familien.

gleiche Schicksal haben sie in den reifenden Samen, denen sie als Material für die Proteinbildung aus anderen Pflanzenteilen zugeführt werden. Ein gleiches Verhalten der Betaine ist bis jetzt in keinem Falle nachgewiesen worden. Es sei z. B. darauf hingewiesen, daß bei *Vicia sativa* das Betain nicht nur in den Samen und in den Keimpflanzen, sondern auch in sechs- und neunwöchentlichen grünen Pflanzen gefunden wurde¹⁾ und daß das Trigonellin bei *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris* nicht nur in den Samenhülsen und den unreifen Samenkörnern, sondern auch in den ausgereiften Samen zu finden ist.²⁾ Allerdings fehlen bei diesen Objekten noch Bestimmungen, die es gestatten, die in verschiedenen Entwicklungsstadien vorhandenen Quantitäten der Betaine miteinander zu vergleichen.

Die Betaine scheinen also, nach ihrer Entstehung in den Pflanzen, zunächst dem Stoffwechsel entzogen zu sein; wir würden sie demgemäß als indifferente, wenig reaktionsfähige Substanzen anzusehen haben. Mit dieser Anschauung scheint auch das Verhalten der Betaine im Tierkörper,³⁾ sowie die Tatsache, daß das Betain ($C_5H_{11}NO_2$) den Hefezellen nicht als stickstoffhaltige Nahrung dienen kann,⁴⁾ in Übereinstimmung zu stehen.

Welchen Zweck hat aber die Bildung der Betaine in den Pflanzen? Bei Diskussion dieser Frage ist zunächst daran zu erinnern, daß durch das Vorhandensein bitter schmeckender und giftiger Alkaloide Pflanzen oder Pflanzenteile gegen die Angriffe von Insekten oder von anderen Tieren geschützt werden können; diesem Zwecke vermögen aber die Betaine

¹⁾ E. Schulze, Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile junger, grüner Pflanzen von *Vicia sativa* (Landw. Versuchsstationen, Bd. XLVI, S. 383.

²⁾ Wir verweisen auf die Abhandlung von E. Schulze und E. Winterstein, Diese Zeitschrift, Bd. LXV, S. 431.

³⁾ Es ist nachgewiesen, daß das in den Tierkörper eingeführte Betain wenigstens partiell im Harn unverändert ausgeschieden wird. Daß dies auch für das Stachydrin gilt, ist aus den in der nachfolgenden Abhandlung gemachten Angaben zu ersehen.

⁴⁾ Staněk und O. Miškovský, Zeitschrift f. ges. Brauwesen, Bd. XXX, S. 566, 1907.

nicht zu dienen, da sie nicht bitter schmecken und nicht giftig sind. Wir halten es für nicht unwahrscheinlich, daß die Betaine «Abfallstoffe» sind, d. h. Nebenprodukte des Stoffwechsels, die an den physiologischen Vorgängen sich nicht mehr beteiligen. Zu dieser Anschauung scheinen auch die Vorstellungen zu führen, die man über die Entstehungsweise der Betaine sich machen kann. Was zunächst das Stachydrin oder Methylbetain der Hygrinsäure betrifft, so steht dasselbe in sehr naher Beziehung zu dem beim Abbau der Eiweißstoffe stets auftretenden Prolin (Pyrrolidin- α -Carbonsäure); denn bekanntlich ist die Hygrinsäure nichts anderes als Methylprolin. Durch vollständige Methylierung am Stickstoff geht das Prolin in Stachydrin über. Es ist nun denkbar, daß die Pflanze, falls sie mehr Prolin zur Verfügung hat, als für die Proteinbildung und andere Synthesen erforderlich ist, den Überschuß in das indifferente Stachydrin überführt, durch dessen Vorhandensein andere physiologische Vorgänge ohne Zweifel nicht gestört werden. Was zweitens das Betain betrifft, so hat man wohl angenommen, daß dieser Körper durch Oxydation des Cholins sich bilde. Ebenso berechtigt ist es aber, die beim Abbau der Eiweißstoffe entstehende Aminoessigsäure als die Muttersubstanz des Betains anzusehen; es muß für möglich erklärt werden, daß in der Pflanze ein für die Proteinbildung nicht mehr verwendbarer Überschuß an Aminoessigsäure durch vollständige Methylierung in Betain übergeführt wird.¹⁾ Was endlich das Trigonellin betrifft, so ist seine Verwandtschaft mit

¹⁾ Die Entstehung der Betaine in den Pflanzen würde demnach durch Ursachen bedingt sein, wie sie wahrscheinlich auch der Bildung derjenigen Pflanzenbasen, die man als «Alkaloide im engeren Sinne» bezeichnet, zugrunde liegen. Wir verweisen auf die von A. Pictet und G. Court (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XL, S. 3771) über die Alkaloidbildung ausgesprochenen Anschauungen. Die genannten Autoren nehmen an, daß die Verwendung gewisser Atomkomplexe zur Synthese von Alkaloiden für die Pflanzen eine «Entgiftung» bedeutet, und weisen dabei auf Vorgänge im Tierkörper hin, die ähnlich aufzufassen sind. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, daß der oben erwähnte Schutz gegen tierische Schädlinge, den das Vorhandensein von Alkaloiden in manchen Fällen den Pflanzen gewährt, doch nicht allgemein als der Zweck der Bildung von Alkaloiden in den Pflanzen angesehen werden kann.

Abbauprodukten der Proteine weniger durchsichtig, wie jene der beiden anderen Betaine. Da man aber vermuten darf, daß diese Base in bezug auf das physiologische Verhalten vom Stachydrin nicht verschieden ist, so wäre auch eine analoge Entstehungsweise derselben das Wahrscheinlichste. Der Versuch, hier nach einer genetischen Beziehung zu den aus den Proteinen entstehenden Aminosäuren zu suchen, ist um so verlockender, als mit der Erklärung der Entstehungsweise des Trigonellins, das mehr als andere Pyridinderivate in den Pflanzen verbreitet ist,¹⁾ auch Licht auf die Entstehung anderer, weniger einfacher Pyridinalkaloide fallen könnte.²⁾

Zur Darstellung der Betaine aus den Pflanzenextrakten benutzen wir ihre Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure und durch Mercurichlorid. Wie man dabei zu verfahren hat, ist vor kurzem in dieser Zeitschrift³⁾ von E. Schulze angegeben worden. Allerdings ist dabei das Stachydrin unberücksichtigt

¹⁾ Das Trigonellin ist von E. Jahns (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 2521 und Bd. XX, S. 2840, sowie Archiv der Pharmacie, 3. Reihe, Bd. XXV, S. 985) in den Samen von *Trigonella foenum graecum* entdeckt, später von E. Schulze und S. Frankfurt (Landw. Versuchstationen, Bd. XLVI, S. 23) auch in den Samen von *Pisum sativum*, *Cannabis sativa* und *Avena sativa* gefunden worden. E. Schulze (ebenda, Bd. LIX, S. 340) fand es auch in den Kartoffelknollen; wir fanden es in den Stachysknollen. Nach Polstorff und Görte (Chemisches Zentralblatt, 1909, Bd. II, S. 2014) findet sich Trigonellin in den Kaffeebohnen, nach U. Pfenninger (Berichte d. Deutsch. bot. Gesellsch., Bd. XXVII, S. 227) in den Samen von *Phaseolus vulgaris*, nach Thoms (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXXI, S. 271 und S. 404) in den Samen von *Strophantus hispidus* und *Strophantus Kombé Olive*. Karsten (Ber. d. Deutsch. Pharmazeut. Gesellschaft, Bd. XXI, S. 241) fand die genannte Base auch in den Wurzeln von *Strophantus hispidus*. Die Pflanzen, in denen Trigonellin nachgewiesen wurde, gehören sieben verschiedenen Familien an.

²⁾ So sind es besonders die Alkaloide der Arecanuß, die dem Trigonellin sehr nahe stehen, von denen mindestens zwei, das Guvacin und das Arecain, in ihrer Konstitution noch nicht genügend bekannt sind und von deren erneuter Untersuchung vielleicht Hinweise auf die phytochemische Genese einfacher Pyridinbasen erwartet werden dürfen. Man vgl. die Inauguraldissertation von G. Trier (Zürich 1910), S. 12 ff.

³⁾ Bd. LX, S. 155.

geblieben; doch gilt das dort Gesagte auch für diese Base, da sie sich gegen die oben genannten Fällungsmittel ebenso verhält, wie Betain und Trigonellin (wir verweisen auf die in der nachfolgenden Abhandlung darüber gemachten Angaben). Nachdem aus der bei Zerlegung des Phosphorwolframsäure-niederschlags erhaltenen Lösung die Alloxurbasen sowie das Histidin und das Arginin in bekannter Weise entfernt worden sind, führt man die im Filtrat vom Argininsilberniederschlag noch enthaltenen Basen in salzsaure Salze über, löst sie in Alkohol und versetzt die Lösung mit einer alkoholischen Mercurichlorid solution. Durch dieses Reagens werden außer dem stets vorhandenen Cholin auch die Betaine als schwer lösliche Quecksilberdoppelsalze gefällt. Man kann die Fällung auch in wässriger Lösung vornehmen. Da die Quecksilberdoppelsalze weder in Alkohol noch in Wasser ganz unlöslich sind, so empfiehlt es sich, die Filtrate einzuengen, um den darin noch vorhandenen Teil jener Doppelsalze soweit wie möglich zu gewinnen. Zur Reinigung werden diese Salze unter Zusatz von etwas Mercurichlorid aus Wasser umkrystallisiert; dann zerlegt man sie mittels Schwefelwasserstoff.

Die Trennung des Cholinchlorids vom Betain- und Trigonellinchlorid bietet keine Schwierigkeiten dar, da die beiden zuletzt genannten Chloride in kaltem wasserfreiem Alkohol fast unlöslich sind. Wenn man die bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene Lösung der Chloride eindunstet, den Verdampfungsrückstand austrocknet und sodann mit kaltem wasserfreiem Alkohol behandelt, so geht fast nur Cholinchlorid in Lösung. Da aber die beiden anderen Chloride doch nicht ganz unlöslich in kaltem Alkohol sind, so empfiehlt es sich, die weingeistige Cholinchloridlösung einzudunsten, den Verdampfungsrückstand wieder ganz auszutrocknen und hierauf mit einer zur Auflösung des Cholinchlorids eben hinreichenden Quantität von wasserfreiem Alkohol zu behandeln; dabei bleibt meistens noch eine sehr kleine Menge von Betain- oder von Trigonellinchlorid zurück. Gelingt es auch nicht, auf diesem Wege absolut reines Cholinchlorid zu gewinnen,¹⁾ so ist es anderseits sehr

¹⁾ Zur Reindarstellung haben wir das Cholin in der Regel in das

leicht, das Betain- und Trigonellinchlorid durch Umkrystallisieren aus Wasser vollständig von dem darin etwa noch zurückgebliebenen Cholinchlorid zu befreien, da letzteres bekanntlich sehr leicht löslich in Wasser, ja sogar zerfließlich ist. Nicht so leicht ist es, Stachydrin und Cholin zu trennen. Denn das Stachydrinchlorid ist in kaltem wasserfreiem Alkohol ziemlich leicht löslich (ein Teil bedarf zur Lösung bei Zimmertemperatur 12—13 Teile Alkohol). Wenn jedoch das Stachydrin, wie es bei den bis jetzt als stachydrinhaltig erkannten Objekten der Fall ist, in weit größerer Menge sich vorfindet als das Cholin, so bleibt doch der größte Teil des Stachydrinchlorids ungelöst, wenn man das Gemenge der beiden Chloride zur Entfernung des Cholins mit einer nicht zu großen Quantität kalten Alkohols behandelt. Wenn man die dabei erhaltene Lösung eindunstet, den Verdampfungsrückstand wieder austrocknet und ihn sodann mit einer nicht zu großen Quantität absoluten Alkohols behandelt, so bleibt wieder salzsaures Stachydrin ungelöst zurück. Selbstverständlich aber enthält die davon abgegossene Flüssigkeit neben Cholinchlorid immer noch ein nicht unbeträchtliches Quantum von Stachydrinchlorid, das sich durch Wiederholung jener Operation vielleicht zum Teil, jedenfalls aber nicht vollständig gewinnen läßt. Die Isolierung des Stachydrins auf dem angegebenen Wege wird ferner kaum gelingen, falls diese Base sich in einem Pflanzenextrakt in geringerer Quantität vorfindet, als das Cholin. Bei dieser Sachlage ist es von Wichtigkeit, daß man andere Mittel zur Trennung des Cholins und des Stachydrins besitzt. Staněk²⁾ hat gezeigt, daß das Betain nur in saurer Lösung durch Kaliumperjodid gefällt wird und daß es sich daher leicht von dem auch in alkalischer Lösung durch das genannte Reagens fällbaren Cholin trennen läßt. Dies gilt auch für das Stachydrin. Wenn man eine Lösung, in der Cholin und Stachydrin neben einander sich vorfinden, mit Soda alkalisch macht und sodann mit Kaliumperjodid ver-

leicht krystallisierende Platindoppelsalz übergeführt, letzteres aus Wasser umkrystallisiert und sodann mittels Schwefelwasserstoff zerlegt.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLVI, S. 280, Bd. XLVII, S. 83, und Bd. XLVIII, S. 334.

setzt, so wird nur das Cholin gefällt; aus der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit kann man durch Ansäuern und weiteren Zusatz von Kaliumperjodid das Stachydrin zur Abscheidung bringen. Bei Zerlegung nach der von Staněk gegebenen Vorschrift liefert der erste dieser beiden Niederschläge Cholin, der zweite dagegen Stachydrin. Das von Staněk zur Trennung des Cholins vom Betain und vom Trigonellin empfohlene Verfahren kann also wertvolle Dienste leisten, wenn es sich um die Trennung des Cholins vom Stachydrin handelt. Wir benutzen das Kaliumperjodid aber nicht zur Fällung dieser Basen aus den Pflanzenextrakten,¹⁾ sondern bringen es erst in Anwendung, wenn Cholin und Stachydrin mit Hilfe von Mercurichlorid von anderen Basen getrennt sind und in Form salzsaurer Salze vorliegen.

Da auch durch Kaliumquecksilberjodid das Stachydrin nur in saurer, nicht in alkalischer Lösung gefällt wird, so mußte es von vornherein für möglich erklärt werden, daß man auch dieses Reagens zur Trennung des Stachydrins vom Cholin verwenden können.²⁾ Nach den von uns ausgeführten Versuchen ist dasselbe aber für diesen Zweck weniger brauchbar als das Kaliumperjodid, schon deshalb, weil durch das letztgenannte Reagens das Cholin noch in weit stärkerer Verdünnung gefällt wird, als durch das Kaliumquecksilberjodid.

Eine Trennung des Stachydrins vom Cholin ließ sich auch auf den Umstand gründen, daß eine wässrige Lösung von freiem Stachydrin auf Zusatz von Mercurichlorid keine Fällung gibt (erst nach Zusatz von Salzsäure tritt eine Fällung ein). Für den ersten Versuch zur Prüfung dieses Verfahrens verwendeten wir eine bei Darstellung von Stachydrin aus Stachysknollen erhaltene Mutterlauge, die neben Stachydrinchlorid auch Cholinchlorid enthielt. Wir setzten dieser Mutterlauge unter schwachem Erwärmen Silberoxyd zu, bis die Flüssigkeit schwach

¹⁾ Die Gründe dafür sind in der oben schon zitierten Abhandlung von E. Schulze (Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 155) angegeben worden.

²⁾ Wobei wir darauf hinweisen, daß Jahns (*loc. cit.*) diesen Weg zur Isolierung von Trigonellin benutzt hat.

alkalische Reaktion angenommen hatte. Nachdem das Chlorsilber abfiltriert, eine geringe Menge gelösten Silbers mit Hilfe von Schwefelwasserstoff entfernt worden war, dunsteten wir die Lösung, in welcher neben freiem Stachydrin Cholinchlorid sich vorfinden mußte, auf ein geringes Volumen ein und fügten sodann eine wässrige Mercurichloridlösung hinzu. Der dadurch hervorgebrachte Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das im Filtrat vom Schwefelquecksilber sich vorfindende Chlorid nach bekanntem Verfahren in das Chlorplatinat übergeführt. Letzteres krystallisierte in orangeroten Tafeln und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1561 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben beim Glühen 0,0495 g = 31,7% Pt.

Demnach lag Cholinplatinchlorid vor. Daß aber dieser Weg zur Trennung von Cholin und Stachydrin kein ganz sicherer ist, ist aus folgendem Versuche zu schließen: Wir lösten 0,40 g freies Stachydrin und 0,38 g Cholinchlorid in Wasser und versetzten die Lösung mit Mercurichlorid. Nach 24 Stunden wurde die Lösung, die mit kaltgesättigter Mercurichloridsolution keine Fällung mehr gab, vom Niederschlage abfiltriert; den Niederschlag zersetzten wir, nachdem er mit etwas Wasser ausgewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt worden war, mittels Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Lösung wurde in einem Wägegläschen eingedunstet, das dabei erhaltene salzsaure Salz im Vakuumexsikkator vollständig ausgetrocknet. Sein Gewicht betrug 0,3925 g und war also etwas größer, als das Gewicht des für den Versuch verwendeten Cholinchlorids. Da nun eine vollständige Ausfällung des Cholins durch das Mercurichlorid nicht anzunehmen ist, so muß aus diesem Versuche geschlossen werden, daß zugleich mit dem Cholin etwas Stachydrin gefällt worden war. Auch fanden wir, daß die vom Mercurichloridniederschlage abfiltrierte stachydrinhaltige Lösung beim Eindunsten eine krystallinische Ausscheidung gab und daß letztere bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff ein Chlorid lieferte, das an der Luft nicht zerfloß und demnach nicht salzsaures Cholin war. Man muß aus diesen Beobachtungen schließen,

daß beim Eindunsten der mit Mercurichlorid versetzten Stachydrinlösung Stachydrinquecksilberchlorid sich ausgeschieden hatte.

Den im vorigen gemachten Mitteilungen lassen wir einige Angaben über die Mittel folgen, deren man sich zur Identifizierung der oben genannten drei Betaine bedienen kann. Was zunächst das Stachydrin betrifft, so eignet sich zur Identifizierung sehr gut das Chloraurat dieser Base. Beim Versetzen einer wässerigen Stachydrinchloridlösung mit Goldchlorid scheidet es sich in feinen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen. Wenn ein Chloraurat diese Form besitzt, wenn es ferner gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat von Stachydringoldchlorid schmilzt und mit letzterem im Goldgehalt übereinstimmt, so kann es nichts anderes sein, als das Chloraurat des Stachydrins. Man kann sich bei der Identifizierung dieser Base auch auf die Eigenschaften ihres Chlorplatinats stützen; doch ist dabei zu beachten, daß dieses Chlorplatinat mit ungleichem Wassergehalt in verschiedenen Formen zu krystallisieren vermag (man vgl. die in der nachfolgenden Abhandlung sich findenden Angaben). Endlich läßt sich für den genannten Zweck noch die Tatsache verwerten, daß sowohl das freie Stachydrin wie das Stachydrinchlorid beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe liefern, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan rot färben (Pyrrolreaktion).

Auch bei der Identifizierung des Trigonellins kann die Untersuchung der Chloraurate sehr gute Dienste leisten, wie schon von E. Jahns¹⁾ angegeben worden ist. Beim Vermischen einer wässerigen Trigonellinchloridlösung mit überschüssigem Goldchlorid scheidet sich das normale Chloraurat, $C_7H_7NO_2$, $HClAuCl_3$, in Krystallen ab; dieses Salz schmilzt bei ca. 198° und enthält nach der Theorie 41,33% Au. Beim Umkrystallisieren aus Wasser verwandelt sich diese Verbindung in das basische Doppelsalz $(C_7H_7NO_2)_4$, $3 HCl$, $3 AuCl_3$, welches unzersetzt bei $185-186^\circ$ schmilzt und 37,72% Au enthält. Wenn eine Base zwei Chloraurate von diesen Eigenschaften liefert, so kann sie

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 2521 und Bd. XX, S. 2840. sowie Archiv der Pharmacie, 3. Reihe, Bd. XXV, S. 985.

kaum etwas anderes sein als Trigonellin. Zu beachten ist ferner, daß das salzsaure Salz dieser Base aus Wasser in kleinen glänzenden Tafeln krystallisiert und daß diese Krystalle in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslich sind.

Von geringerer Bedeutung ist die Untersuchung des Chloraurats für die Identifizierung des Betains. Aus einer mit Goldchlorid versetzten wässerigen Betainchloridlösung scheidet sich ein Chloraurat aus, welches 43,1% Au enthält. Beim Umkrystallisieren aus Wasser liefert dieses Chloraurat, auch wenn man etwas Goldchlorid oder Salzsäure zusetzt, meistens Produkte von geringerem Goldgehalt. Keines dieser Chloraurate besitzt einen konstanten Schmelzpunkt. Wenn man bei Bestimmung des Schmelzpunktes eines zu identifizierenden Chloraurats zum Vergleiche ein Präparat von Betaingoldchlorid heranzieht, so kann dies nur zu einem brauchbaren Resultat führen, falls das Vergleichspräparat genau in der gleichen Weise dargestellt wurde, wie das Chloraurat der zu identifizierenden Base. Das Betainplatinchlorid vermag nach unseren Beobachtungen, ebenso wie das Stachydrinplatinchlorid, in verschiedenen Formen zu krystallisieren. Bemerkenswert ist, daß die eine Form, beim Aufbewahren der Krystalle unter der Mutterlauge, sich in die andere zu verwandeln vermag. Geeignet für die Identifizierung ist das Betainpikrat, welches sich beim Versetzen einer wässerigen Betainchloridlösung mit Pikrinsäure in nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei ca. 180—181°. Es empfiehlt sich auch hier, bei der Schmelzpunktsbestimmung ein Betainpikratpräparat anderer Herkunft zum Vergleich heranzuziehen. Sodann ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß das Betainchlorid aus wässriger Lösung in ziemlich großen tafelförmigen Krystallen, die dem monosymmetrischen System angehören und von P. Groth,¹⁾ C. Schall²⁾ und K. v. Haushofer³⁾ gemessen worden sind, sich ausscheidet.

Es liegt auf der Hand, daß man zur Unterscheidung der

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. III, S. 157.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XVI, S. 146.

³⁾ Landwirtsch. Versuchsstationen, Bd. XLVI, S. 68.

Betaine von manchen anderen Basen auch ihr Verhalten gegen Kaliumperjodid und Kaliumquecksilberjodid in saurer und in alkalischer Lösung verwenden kann; doch sind diese Reaktionen, da sie den Betainen gemeinsam sind, nicht verwendbar zur Unterscheidung der verschiedenen Glieder dieser Stoffgruppe.

Aus den im vorigen gemachten Darlegungen ist zu ersehen, daß unsere Kenntnisse über die pflanzlichen Betaine noch in verschiedener Richtung einer Erweiterung bedürfen. Es wird zu untersuchen sein, ob nicht diese Stoffe in den Pflanzen in größerer Verbreitung vorkommen, als nach den zurzeit vorliegenden Angaben anzunehmen ist; dabei wird insbesondere zu prüfen sein, ob nicht in manchen Pflanzen neben einem in relativ großer Menge auftretenden Betain ein zweites in sehr kleiner Quantität sich vorfindet. Ferner wird festzustellen sein, ob außer den bis jetzt bekannten Betainen noch andere in den Pflanzen enthalten sind. Sodann wird es sich empfehlen, in einigen Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien den Gehalt an Betainen so genau wie möglich quantitativ zu bestimmen, in der Hoffnung, aus den dabei erhaltenen Resultaten Schlussfolgerungen auf die Bildungsweise der genannten Stoffe machen zu können. Wir beabsichtigen, in diesen Richtungen Untersuchungen anzustellen.

Auf die Bedeutung der Betaine für die Pflanzen würde neues Licht fallen, wenn man nachweisen könnte, daß es pflanzliche Phosphatide gibt, die neben Cholin oder statt desselben ein Betain als basischen Bestandteil enthalten. Es liegt in unserer Absicht, auch diese Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zu den Aufgaben, die bei den Untersuchungen über die pflanzlichen Betaine zu erledigen waren, gehörte in erster Linie auch die Aufklärung der Konstitution des Stachydrins. Diese Base ist schon von ihren Entdeckern, A. von Planta und E. Schulze, für eine dem Betain ähnliche Substanz erklärt worden; doch haben diese Autoren nicht festgestellt, welche Struktur das Stachydrin besitzt. Dies ist erst durch die Untersuchungen geschehen, deren Resultate in der nachfolgenden Abhandlung mitgeteilt werden.
