

Untersuchungen über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine.

II. Mitteilung.¹⁾

Von

E. Schulze und G. Trier.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 27. November 1911.)

In einer vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren zur Publikation gelangten Abhandlung²⁾ haben wir es für wünschenswert erklärt, über das Vorkommen der Betaine in den Pflanzen neue Untersuchungen anzustellen und dabei auch die Quantität, in der diese Stickstoffverbindungen in den verschiedenen Pflanzenteilen enthalten sind, in möglichst zuverlässiger Weise zu bestimmen. Wir gingen dabei von der Überzeugung aus, daß die Betaine in den Pflanzen in weit größerer Verbreitung vorkommen, als man bisher angenommen hat, und daß es gelingen werde, auch noch Glieder dieser Stoffgruppe aufzufinden, die bisher unbekannt geblieben waren. Wir hielten solche Untersuchungen aber auch für erforderlich, um die Frage, wie die Betaine in den Pflanzen entstehen, und welche physiologische Bedeutung man ihnen zusprechen kann, einer Lösung näher zu bringen.

Die Ergebnisse der in dieser Richtung bis jetzt von uns ausgeführten Versuche teilen wir im folgenden mit. Diese Ergebnisse entsprachen den von uns gehegten Erwartungen. Wir vermochten unsere Kenntnisse über das Auftreten von Betainen

¹⁾ Die erste unter dem gleichen Titel von E. Schulze und U. Pfenninger in dieser Zeitschrift, Bd. 71, S. 174, publizierte Abhandlung behandelt die Frage, ob bei der Hydrolyse der Phosphatide neben Cholin auch Betaine entstehen.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 67, S. 46.

in den Pflanzen durch neue Beobachtungen zu erweitern; auch gelang es uns, eine allem Anschein nach zu dieser Stoffgruppe gehörende neue Base, das Betonicin, zu isolieren. Ferner dürfen wir wohl behaupten, durch unsere Versuche einen Beitrag zur Aufklärung der Frage nach dem physiologischen Verhalten der Betaine im pflanzlichen Organismus geliefert zu haben. Diese Frage diskutieren wir im letzten Abschnitt unserer Abhandlung und besprechen dabei auch die von Staněk in zwei kürzlich publizierten Abhandlungen¹⁾ darüber gemachten Äußerungen.

Als Material für unsere Untersuchungen dienten teils oberirdische Pflanzenteile, teils Wurzeln und Knollen. Es zeigte sich, daß die letzteren Gebilde durchaus nicht immer günstige Objekte für die Darstellung von Betainen waren; manche Wurzeln und Knollen erwiesen sich als frei von Betainen, andere enthielten Stoffe solcher Art nur in sehr kleiner Quantität. Im allgemeinen erwiesen sich die grünen Pflanzenteile als die günstigeren Objekte. Es sei hier daran erinnert, daß E. Schulze²⁾ schon im Jahre 1896 aus den Blättern und Stengeln grüner Pflanzen von *Vicia sativa* Betain dargestellt hat, und daß die Stengel und Blätter von *Lycium barbarum* das Material waren, aus dem man zuerst diese Base ($C_5H_{11}NO_2$) abgeschieden hat.

Das zur Abscheidung der Betaine aus den Pflanzenextrakten verwendete Verfahren ist von uns früher schon genau beschrieben worden:³⁾ es sei hier nur daran erinnert, daß dasselbe auf der Fällbarkeit der Betaine durch Phosphorwolframsäure und durch Mercurichlorid beruht. Die Trennung des Betains ($C_5H_{11}NO_2$) und des Trigonellins von dem stets daneben sich vorfindenden Cholin gründeten wir auf die Tatsache, daß die salzsauren Salze der zuerst genannten beiden Basen in kaltem, wasserfreiem Alkohol fast unlöslich sind. Zur Trennung des Stachydrins vom Cholin benutzten wir, falls sich dieses Ziel nicht schon durch Umkrystallisieren des Stachydrins

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 72, S. 402 und Bd. 75, S. 262 (1911).

²⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Bd. 46, S. 383.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 60, S. 155.

aus Wasser oder Alkohol erreichen ließ, die Fällbarkeit des Cholins durch Kaliumtrijodid in alkalischer Lösung.

Die Isolierung der Betaine wird in manchen Fällen dadurch erschwert, daß mehrere Glieder dieser Stoffgruppe gleichzeitig in einer Pflanze auftreten. Zu ihrer Trennung muß man, da andere Mittel zurzeit noch fehlen, die ungleiche Löslichkeit der freien Basen oder ihrer Verbindungen in Alkohol oder in anderen Lösungsmitteln zu benutzen suchen.

Über die zur Identifizierung der Betaine verwendbaren Mittel haben wir schon in unserer oben zitierten Abhandlung Angaben gemacht. Wie dort gesagt worden ist, lassen sich für die Identifizierung des Trigonellins die Eigenschaften seiner Chloraurate verwerten. Es sei dazu hier noch folgendes bemerkt. Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässrige Trigonellinchloridlösung mit Goldchlorid, so erhält man eine voluminöse krystallinische Fällung. Dieses Produkt, das bei ca. 180° schmilzt, kann weder für das normale, noch für das basische Chloraurat des Trigonellins erklärt werden; es ist aber möglich, daß es aus einem Gemenge dieser beiden Chloraurate besteht. Zur Darstellung des normalen Doppelsalzes $C_7H_7NO_2HCl \cdot AuCl_3$ fügten wir der Trigonellinchloridlösung Goldchlorid im Überschuß zu und erhitzen die Flüssigkeit dann im Wasserbade, bis die Fällung sich größtenteils oder ganz gelöst hatte; beim Erkalten schied sich dann das normale, bei 198° ohne Zersetzung schmelzende Chloraurat aus. Beim Umkrystallisieren dieses Produktes oder der vorher erwähnten krystallinischen Fällung aus Wasser oder aus verdünnter Salzsäure erhielten wir das basische bei 185—186° ohne Zersetzung schmelzende Chloraurat $(C_7H_7NO_2HCl)_4(AuCl_3)_3$.

Die Materialien, aus denen wir Betaine darzustellen suchten, wurden entweder mit heißem Wasser oder mit kochendem 75—80%igem Alkohol extrahiert. Bei Verwendung von Alkohol als Extraktionsmittel gelang im allgemeinen die Reindarstellung der Betaine etwas leichter, als bei Anwendung von Wasser. In letzterem Falle waren hin und wieder die Quecksilberdoppelsalze, in welche wir die Betaine und das Cholin behufs ihrer Trennung von anderen basischen Extraktbestandteilen über-

fürten, durch Beimengungen verunreinigt, deren Entfernung nicht ohne Mühe gelang.

Da wir in unserer Abhandlung auch von einigen Pflanzenstoffen gesprochen haben, die neben Betain, Stachydrin und Trigonellin vielleicht zu den Betainen zu zählen sind, so sei hier erwähnt, daß nach der inzwischen von van Romburgh¹⁾ ausgeführten Untersuchung das Hypaphorin, eine in *Erythrina Hypaphorus* Boerl vorkommende stickstoffhaltige Base, wahrscheinlich das Betain des Tryptophans ist. Auch ist hier noch ein von F. Kutscher²⁾ aus einem käuflichen Champignonextrakt isolierter Stoff zu nennen, der ein Trimethylhistidin sein kann und vielleicht zu den Betainen zu rechnen ist.

I. Vorkommen von Betain (Trimethylglykokoll) in *Helianthus*-Arten.

Im Jahre 1904 teilten E. Schulze und N. Castoro³⁾ mit, daß sie aus den Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus* L.) neben Cholin eine Base erhielten, die das Verhalten des Betains zeigte. Das salzsaure Salz krystallisierte in luftbeständigen, in kaltem absolutem Alkohol fast unlöslichen Krystallen; es gab die Reaktionen des Betainchlorids. Das Chloraurat krystallisierte in glänzenden Blättchen und Nadeln; sein Goldgehalt wurde = 42,86% gefunden, während die Theorie für Betaingoldchlorid 43,13% verlangt. Da dieses Produkt nur in sehr geringer Quantität gewonnen wurde und es daher nicht möglich war, mit demselben noch weitere Versuche anzustellen, so sahen wir uns veranlaßt, aus den gleichen Samen noch einmal Betain darzustellen. Als Ausgangsmaterial dienten die im Handel erhältlichen Sonnenblumenkuchen; 5 kg dieser Kuchen wurden mit heißem, verdünntem Weingeist extrahiert, den Extrakt verarbeiteten wir nach bekanntem oben schon erwähnten Verfahren. Wir erhielten dabei zirka 1/2 g salzsaures

¹⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam; Bd. 19, S. 1250. — Chem. Zentralblatt, 1911, Bd. 1, S. 1548.

²⁾ Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 21, S. 535.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 41, S. 464.

Betain, welches zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt wurde. Die Analyse dieses Doppelsalzes gab folgendes Resultat:

0,1927 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0588 g = 30,5% Platin, während die Theorie 30,26% Pt verlangt.

Das aus dem Platindoppelsalz wieder dargestellte Chlorid bildete luftbeständige, in kaltem wasserfreiem Alkohol¹⁾ nicht lösliche Krystalle. Aus seiner mit Natriumpikrat versetzten Lösung schied sich nach kurzer Zeit in glänzenden Nadeln ein Pikrat aus, das im Aussehen und im Schmelzpunkt (181°) mit Betainpikrat übereinstimmte.

Wie aus den im vorigen gemachten Angaben hervorgeht, fand sich das Betain in den Sonnenblumensamen nur in sehr kleiner Menge vor.

Nachdem E. Schulze²⁾ gezeigt hat, daß die Knollen des Topinamburs (*Helianthus tuberosus* L.) Betain enthalten, war es von Interesse, auch die oberirdischen Teile dieser Pflanze auf Betain zu untersuchen. Wir verwendeten von diesem Material 6 kg, geerntet im Juni; die bezüglichen Pflanzen hatten eine Höhe von 70—80 cm über dem Boden erreicht. Sie wurden in frischem Zustande zerkleinert und mit heißem Wasser extrahiert. Den Extrakt verarbeiteten wir nach bekanntem Verfahren; wir erhielten dabei ca. 1,5 g eines Salzes, das im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel und in den Reaktionen vollkommen mit Betainchlorid übereinstimmte. Die Analyse des daraus dargestellten Chloraurats gab folgendes Resultat:

0,2818 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1213 g Gold = 43,05% Au. (Die Theorie verlangt 43,13% Au.)

Das Pikrat, dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumpikrat, stimmte im Aussehen und im Schmelzpunkte (182°) mit Betainpikrat überein.

Die Ausbeute an Betain war aus den oberirdischen Teilen größer als aus den Knollen. Während wir aus 6 kg der frischen Stengel und Blätter 1,4 g Betainchlorid erhielten, lieferten 25 kg Knollen 2,0 g des genannten Salzes.

¹⁾ Hier und später kam stets Alkohol, den wir mit Hilfe von Ätzkalk entwässert hatten, zur Verwendung.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 65, S. 293.

Vor kurzem hat E. Buschmann¹⁾ in den officinellen *Flores Helianthii* Cholin und Betain gefunden. Allem Anschein nach ist es ihm unbekannt geblieben, daß diese beiden Basen früher schon von uns in Helianthusarten nachgewiesen worden sind.

II. Vorkommen von Betain (Trimethylglykokoll) in unreifen Samenhülsen von *Vicia sativa* L.

Wie in unserem Laboratorium früher nachgewiesen worden ist, findet sich Betain (Trimethylglykokoll) bei *Vicia sativa* in den reifen und unreifen Samenkörnern, in etiolierten Keimpflanzen sowie in den Stengeln und Blättern normaler Pflanzen. Wir fanden die genannte Base aber auch in den unreifen Samenhülsen. Diese Hülsen wurden nach Entfernung der Samenkörner zerkleinert und sodann mit heißem Wasser extrahiert. Den Extrakt verarbeiteten wir nach bekanntem Verfahren. Von dem bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Chloridgebilde löste sich ein Teil (salzsaures Cholin) in kaltem wasserfreiem Alkohol; der Rest stimmte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel und in den Reaktionen mit Betainchlorid überein. Die Analyse des daraus dargestellten Chloraurats gab folgendes Resultat:

0,2005 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0866 g Gold = 43,20% Au. (Die Theorie verlangt 43,13% Au.)

Das durch Versetzen der wässerigen Chloridlösung mit Natriumpikrat dargestellte Pikrat bildete glänzende Nadeln, die im Aussehen und im Schmelzpunkte (181—182°) mit Betainpikrat übereinstimmten.

Was die Ausbeute betrifft, so erhielten wir aus einem Quantum der frischen Hülsen, welches 488 g Trockensubstanz einschloß, 1,33 g Betainchlorid.

III. Vorkommen von Trigonellin in jungen grünen Pflanzen von *Pisum sativum* L.

Die vor Beginn der Blütezeit geernteten Pflanzen wurden in frischem Zustande zerkleinert, dann mit heißem Wasser

¹⁾ Archiv d. Pharmazie, Bd. 291, S. 1 (1911).

extrahiert. Den Extrakt verarbeiteten wir nach bekanntem Verfahren. Das bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene Chloridgemenge wurde zur Entfernung des Cholinchlorids mit kaltem wasserfreiem Alkohol behandelt; der dabei verbliebene Rückstand bildete nach dem Umkrystallisieren aus Wasser glänzende Tafeln, die im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel und in den Reaktionen mit Trigonellinchlorid übereinstimmten. Was die Reaktionen betrifft, so ist zu erwähnen, daß die wässrige Lösung des Salzes mit Tannin eine Fällung gab und daß beim vorsichtigen Erhitzen des Salzes im Glasröhrchen Pyridingeruch auftrat. Zur Identifizierung der Base benutzten wir ferner die Eigenschaften ihrer Chloraurate; wir erhielten sowohl das normale, bei 198° unzersetzt schmelzende, wie auch das basische Chloraurat, das bei $185\text{--}186^{\circ}$ ohne Zersetzung schmilzt. In letzterem Doppelsalz wurde eine Goldbestimmung mit folgendem Resultat ausgeführt:

0,3421 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1305 g Gold = 38,14% Au.

Die Zahl übersteigt etwas den theoretischen Wert (37,7% Au). Es ist jedoch hier zu erwähnen, daß wir bei Analysen des basischen Chloraurats des Trigonellins für den Goldgehalt fast immer etwas zu hohe Zahlen erhielten. So wurde in unserem Laboratorium bei Ausführung der Untersuchungen, die zum Nachweis des Trigonellins in den Erbsensamen und in den Hanfkuchen führten, im basischen Chloraurat 37,9—38,1% Au gefunden. Mit dem letzteren Werte stimmt die jetzt gefundene Zahl fast völlig überein.

Was die Ausbeute an Trigonellin aus den Erbsenpflanzen betrifft, so findet sich weiter unten darüber eine Mitteilung.

IV. Vorkommen von Trigonellin in den Wurzeln von *Scorzonera hispanica* L. und in den Knollen von *Dahlia variabilis* Willdenow.

Durch das Auffinden von Betain ($C_5H_{11}NO_2$) in den Knollen des Topinamburs wurden wir veranlaßt, auch die unterirdischen Teile einiger anderer Pflanzen aus der Familie der Kompositen auf Betaine zu untersuchen. Wir wählten dazu die verdickten

Wurzeln der Zichorie (*Cichorium intybus*) und der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) sowie die Knollen der Dablie (*Dahlia variabilis*). Die beiden ersten Objekte wurden nach der Zerkleinerung mit heißem Wasser extrahiert, die Dahliaknollen dagegen mit heißem verdünntem Weingeist,¹⁾ die Extrakte in bekannter Weise verarbeitet. Aus den Zichorien erhielten wir neben Cholin nur eine äußerst geringe Quantität einer Base, deren salzsaures Salz gleich dem Cholinchlorid in kaltem wasserfreiem Alkohol löslich war; wir haben dieses Produkt bis jetzt nicht näher untersucht. Die Schwarzwurzeln und die Dahliaknollen lieferten Trigonellin, jedoch nur in sehr kleiner Menge. Wir trennten das Trigonellinchlorid mit Hilfe von wasserfreiem absolutem Alkohol vom Cholinchlorid. Im einen wie in dem anderen Falle stimmte dieses Produkt im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel und in den Reaktionen mit dem aus *Pisum sativum* dargestellten Trigonellinchlorid überein. Zur Identifizierung dienten ferner die Eigenschaften der Chloraurate. Aus dem bei Verarbeitung der Schwarzwurzeln erhaltenen Produkt haben wir sowohl das normale, bei 198° schmelzende, wie das basische, bei 185—186° schmelzende Chloraurat dargestellt. Aus dem aus den Dahliaknollen gewonnenen Produkte stellten wir nur das basische Chloraurat dar; es schmolz bei 185°. Für den Goldgehalt der Chloraurate wurden folgende Werte gefunden:

Präparat aus Schwarzwurzeln.

0,1030 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0395 g Gold = 38,3% Au.

Präparat aus Dahliaknollen.

0,1468 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0562 g Gold = 38,27% Au.

Beide Zahlen übersteigen etwas den theoretischen Wert (37,7% Au). Doch ist oben schon erwähnt worden, daß wir

¹⁾ Der hohe Inulingehalt der Dahliaknollen ließ die Anwendung von Wasser als Extraktionsmittel als untunlich erscheinen. Die Untersuchung dieser Knollen wurde unter Mitwirkung von A. Stieger ausgeführt.

bei Analyse des basischen Chloraurats des Trigonellins fast immer für den Goldgehalt etwas zu hohe Werte gefunden haben. In diesem Falle war noch eine Fehlerquelle vorhanden, die wir zu spät bemerkten, um sie beseitigen zu können. Da wir nur sehr kleine Substanzmengen zur Verfügung hatten, so wurden, um das salzsaure Salz nicht zu verlieren, die Goldbestimmungen in der Weise ausgeführt, daß wir die abgewogene Chlorauratquantität mit Schwefelwasserstoff zersetzten, das dabei erhaltene Goldsulfid sodann auf einen sogenannten aschenfreien Filter abfiltrierten. Wir bemerkten später, daß die bezüglichen Filter beträchtlich mehr Asche enthielten, als vom Lieferanten angegeben worden war; selbstverständlich sind durch diesen Mehrgehalt an Asche, dessen Betrag wir nicht genau mehr feststellen konnten, die für den Goldgehalt gefundenen Zahlen etwas erhöht worden (doch kann das Plus wohl nur 0,1—0,15% betragen haben).

Trigonellin ist früher von uns in den Knollen von *Stachys tuberosa* und von *Solanum tuberosum* nachgewiesen worden. Es sind also nun vier Arten von Knollen und Wurzeln als trigonellinhaltig erkannt worden. Doch fand sich diese Base darin stets nur in äußerst geringer Quantität vor.

V. Vorkommen von Stachydrin in den oberirdischen Teilen von *Stachys tuberosa* Ndn.

Da schon durch die von E. Schulze¹⁾ an *Vicia sativa* gemachten Beobachtungen bewiesen worden ist, daß auch die Stengel und Blätter einer Pflanze Betain enthalten können, so war es angezeigt, auch die oberirdischen Teile von *Stachys tuberosa* auf Stachydrin zu untersuchen. Wir verwendeten für den Versuch die Stengel und Blätter junger, noch nicht im Blühen befindlicher Pflanzen. Das Gewicht derselben betrug nach dem Trocknen 565 g. Sie wurden mit heißem Wasser extrahiert, der Extrakt in bekannter Weise verarbeitet. Das bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene Chlorid-

¹⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstationen, Bd. 46, S. 383.

gemenge bestand aus salzsaurem Stachydrin und einer geringen Menge von Cholinchlorid. Durch Aufstreichen auf eine Tonplatte ließ sich das zuerst genannte Salz, selbstverständlich nicht ohne Verlust, vom Cholinchlorid befreien; sein Gewicht betrug dann 1,1 g. Das Salz gab stark die Pyrrolreaktion; das Chloraurat zeigte unter dem Mikroskop die charakteristische Form.¹⁾ Ferner wurde konstatiert, daß dieses Chloraurat gleichzeitig mit Stachydringoldchlorid schmolz. Die Analyse gab folgende Zahlen:

a) 0,3411 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1392 g Gold = 40,80% Au.

b) 0,2560 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1043 g Gold = 40,76% Au.

Die Theorie verlangt 40,82% Au.

Die vorstehenden Angaben beweisen, daß die oberirdischen Teile der Stachyspflanze Stachydrin enthalten und daß letzteres aus diesem Material sehr leicht rein zu gewinnen ist.

VI. Vorkommen von Stachydrin und Betonicin in *Betonica officinalis* L.

Die Auffindung von Stachydrin sowohl in den Knollen wie in den oberirdischen Teilen von *Stachys tuberosa* veranlaßte uns, noch einige andere Pflanzen aus der Familie der Labiäten zu untersuchen. Als Objekte wählten wir *Stachys sylvatica*, *Betonica officinalis* und *Salvia pratensis*. Aus der letzteren Pflanze²⁾ ließ sich nur Cholin gewinnen; Stachydrin oder ein anderes Betain vermochten wir darin nicht aufzufinden. Aus *Betonica officinalis* konnten wir dagegen mehrere Glieder der zuletzt genannten Stoffgruppe darstellen. Für die Untersuchung verwendeten wir die als Droge im Handel erhältliche «Herba betonicae». Ein Quantum von 4 kg dieses Materials wurde mit verdünntem Weingeist extrahiert, der Extrakt in bekannter Weise verarbeitet. Nachdem aus der bei Zerlegung

¹⁾ Man vergleiche die darüber in dieser Zeitschrift, Bd. 67, S. 72, gemachten Angaben.

²⁾ Zur Untersuchung gelangten die oberirdischen Teile von *Salvia*-pflanzen, die im Juni gesammelt worden waren.

des Phosphorwolframsäureniederschlags erhaltenen Lösung die durch Silbernitrat und Baryt fällbaren Basen entfernt worden waren, wurden die übrigen wieder durch Phosphorwolframsäure gefällt, dann in salzsaure Salze übergeführt. Die Lösung dieser Salze gab mit Mercurichlorid eine sehr starke Fällung, die in 3 Fraktionen aufgesammelt wurde. Die bei Zerlegung der letzten Fraktion erhaltenen Chloride hinterließen bei der Behandlung mit kaltem wasserfreiem Alkohol einen Rückstand, der sich in kochendem Alkohol löste. Die Lösung lieferte beim Erkalten prismatische, in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle. Sie erwiesen sich als das salzsaure Salz einer neuen, weiter unten näher beschriebenen Base, die wir Betonicin nennen wollen. Die bei Zerlegung der beiden zuerst ausgefallenen Fraktionen der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Chloride wurden ebenfalls mit soviel wasserfreiem Alkohol behandelt, daß ein Teil der Salze ungelöst blieb. Die Lösung dieses Rückstands in kochendem Alkohol lieferte beim Erkalten keine dem salzsauren Betonicin gleichenden Krystalle; beim Verdunsten der Lösung erhielten wir aber Krystalle, die im Aussehen dem salzsauren Stachydrin glichen; sie wurden aus Wasser umkrystallisiert. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab beim Versetzen mit Goldchlorid eine Fällung, die nicht einheitlich war, sie schloß ein in Wasser schwerlösliches und ein in diesem Lösungsmittel leichter lösliches Chloraurat ein. Nachdem das erstere durch fraktionierte Krystallisation möglichst gut gereinigt worden war, wurde es näher untersucht. Unter dem Mikroskop zeigte es die für Stachydringoldchlorid charakteristische Krystallform und stimmte mit diesem Doppelsalz auch im Schmelzpunkte fast ganz überein. Die unter Verwendung von zwei Präparaten ausgeführte Goldbestimmung gab folgende Resultate:

1. 0,2108 g Substanz gaben 0,0835 g Au = 40,56% Au.
2. 0,0932 » » » 0,0378 » » = 40,55% »

Diese Zahlen liegen dem von der Theorie für Stachydringoldchlorid verlangten Werte (40,82% Au) sehr nahe. Zieht man noch in Betracht, daß das salzsaure Salz, aus dem dieses Chloraurat dargestellt wurde, beim Erhitzen im Glasröhrchen

Dämpfe lieferte, welche sehr stark die Pyrrolreaktion (Rotfärbung eines mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspanns) gaben, so kann man es für fast zweifellos erklären, daß Stachydrinchlorid vorlag (vgl. auch noch die weiter unten folgenden Angaben).

Das zweite, leichter lösliche Chloraurat wurde, nachdem es mehrmals umkrystallisiert worden war, ebenfalls auf den Goldgehalt untersucht. Dabei erhielten wir folgende Resultate:

1. 0,1736 g Substanz gaben 0,0685 g Au = 39,48% Au.
2. 0,0810 » » » 0,0322 » » = 39,83% »

Diese Werte liegen dem Goldgehalt sehr nahe, der in dem Chloraurat der oben genannten neuen Base des Betonicins gefunden wurde. Es sei noch erwähnt, daß einige Krystallfraktionen bei der Analyse Zahlen lieferten, die zwischen den Werten liegen, welche den Chlorauraten des Stachydrins und des Betonicins zukommen. Es ist also wahrscheinlich, daß hier ein Gemenge von Stachydrin und Betonicin vorlag.

Wir gehen nun zur Beschreibung der zuletzt genannten Base und ihrer Verbindungen über.

Das in oben beschriebener Weise aus der letzten Fraktion des Mercurichloridniederschlags erhaltene salzsaure Betonicin bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, gut ausgebildete Prismen. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser; aus der zum Sirup eingedunsteten Lösung schied sich das Salz langsam in feinen, meist strahlenförmig vereinigten dünnen Nadeln aus. Beim Erhitzen im Glasröhrchen lieferte das Salz gleich dem salzsauren Stachydrin Dämpfe, die sehr starke Pyrrolreaktion gaben. Das Chloraurat war weit leichter in Wasser löslich als Stachydrin-Goldchlorid und zeigte auch unter dem Mikroskope ein anderes Aussehen. Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1502 g Substanz gaben 0,0600 g Au = 39,88% Au.
2. 0,1519 » » » 0,0603 » » und 0,1740 g AgCl = 39,63% Au und 28,32% Cl.

Diese Zahlen entsprechen der Annahme, daß hier das Chloraurat einer nach der Formel $C_7H_{13}NO_3$ zusammengesetzten Base vorlag, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_7H_{13}NO_3, HCl, AuCl_3:$	1.	2.
Au 39,53	39,88	39,63%
Cl 28,41	—	28,32%.

Wir haben ferner noch eine C- und H-Bestimmung in dem salzsauren Betonicin ausgeführt. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

0,2085 g Substanz gaben 0,3225 g CO_2 und 0,1359 g H_2O .

Die daraus sich ableitenden C- und H-Mengen entsprechen zwar nicht genau, aber doch approximativ den von der Formel $C_7H_{13}NO_3, HCl$, geforderten Werten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet für $C_7H_{13}NO_3, HCl:$	Gefunden:
C 42,95	42,18%
H 7,21	7,29%.

Wie man sieht, stimmt die für den Wasserstoffgehalt gefundene Zahl sehr gut auf die oben aufgeführte Formel, während der C-Gehalt etwas zu niedrig gefunden worden ist.

Die von uns aufgestellte Formel ist durch die Untersuchung eines aus *Stachys sylvatica* von uns dargestellten Betonicinpräparates (vgl. Abschn. VII) bestätigt worden.

Eine nach der Formel $C_7H_{13}NO_3$ zusammengesetzte Base kann ein Oxy-Stachydrin (Dimethylbetain des Oxyprolins) sein. Dieser Auffassung entspricht die Tatsache, daß die beim Erhitzen des salzsauren Salzes erhaltenen Dämpfe stark die Pyrrolreaktion gaben. Mit der Annahme, daß hier ein Betain vorlag, stimmen auch noch die folgenden Beobachtungen überein. Das salzsaure Salz besaß in wässriger Lösung saure Reaktion. Die Lösung gab mit den sogenannten Alkaloid-Reagenzien Reaktionen, die mit denjenigen des Betains übereinstimmten. Die aus dem Chlorid dargestellte Base war leicht zum Krystallisieren zu bringen. Ihre wässrige Lösung zeigte neutrale Reaktion. In kaltem Alkohol war die freie Base schwer löslich.

Wir verweisen hier auch auf die im folgenden Abschnitt dieser Abhandlung über das Betonicin gemachten Angaben.

Ein Teil der in der angegebenen Weise aus der *Betonica* dargestellten Basen war durch Kaliumperjodid in alkalischer

Lösung fällbar. Wir verarbeiteten diese Fällung nach der von Staněk gegebenen Vorschrift, führten die dabei erhaltenen Basen in Quecksilberdoppelsalze über und zerlegten letztere beim Umkrystallisieren aus Wasser in mehrere Fraktionen. Zwei dieser Fraktionen lieferten bei der Zerlegung mittels Schwefelwasserstoff ein salzsaures Salz, das durch Aufstreichen auf eine Tonplatte von beigemengtem Cholinchlorid befreit werden konnte; es war löslich in kaltem wasserfreiem Alkohol, aber nicht zerfließlich; im Röhrchen gab es Pyrrolreaktion. Das daraus hergestellte Chloraurat besaß die Eigenschaften des Stachydringoldchlorids; es zeigte unter dem Mikroskop die charakteristische Form dieser Verbindung und schmolz fast gleichzeitig mit einer Kontrollprobe. Die Goldbestimmung gab ein dem theoretischen Werte (40,82% Au) sehr naheliegendes Resultat, wie folgende Angaben beweisen:

0,2499 g Substanz gaben 0,1019 g Au = 40,78% Au.

Aus einem uns unbekanntem Grunde war also etwas Stachydrin in die durch Perjodid hervorgebrachte Fällung eingegangen.

Diese Beobachtungen liefern eine Bestätigung der oben gemachten Angabe, daß in *Betonica officinalis* auch Stachydrin enthalten ist.

Aus der «Herba betonicae» erhielten wir eine relativ hohe Ausbeute an Basen; das Gewicht der salzsauren Salze betrug nach Entfernung des Cholins noch ca. 5½ g pro 1 kg des lufttrockenen Ausgangsmaterials.

VII. Vorkommen von Trigonellin und Betonicin in *Stachys sylvatica* L.

Die für unsere Untersuchung verwendeten, über dem Boden abgeschnittenen Pflanzen waren teils im Juni während des Blühens, teils im August während der Samenreife gesammelt worden. Sie wurden nach dem Trocknen zerkleinert und sodann mit kochendem, ca. 75%igem Weingeist extrahiert. Die älteren Pflanzen waren reicher an Basen, als die jüngeren. Von den letzteren hatten wir 1½ kg zur Verfügung. Der daraus dargestellte Extrakt wurde in bekannter Weise verarbeitet. Das bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene Chlorid-

gemenge gab an wasserfreien Alkohol Cholinchlorid und das salzsaure Salz einer anderen Base ab. Der dabei verbliebene Rückstand stimmte, nachdem er aus Wasser umkrystallisiert worden war, im Aussehen, im Verhalten gegen Lösungsmittel und in den Reaktionen mit dem aus Erbsen dargestellten Trigonellinchlorid (vgl. Abschn. III) vollständig überein. Wir erhielten sowohl das normale, bei 198° schmelzende, wie das basische Chloraurat, dessen Schmelzpunkt bei 185 bis 186° liegt. Bei Bestimmung des Goldgehalts des normalen Chloraurats erhielten wir folgendes Resultat:

0,1931 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0798 g Gold = 41,32% Au. (Die Theorie verlangt 41,33% Au.)

Die Ausbeute an Trigonellinchlorid betrug ungefähr 0,5 g.

Die vom Trigonellinchlorid abfiltrierte alkoholische Lösung wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand sodann in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und nun zur Ausfällung des Cholins mit Kaliumtrijodid versetzt. Der Niederschlag wurde nach der von Staněk gegebenen Vorschrift zerlegt, wobei Cholin erhalten wurde, ebenso auch der im Filtrat durch Ansäuern erzeugte Niederschlag. Die im letzteren Falle erhaltene Lösung lieferte ein Produkt, welches Betonicin, daneben vielleicht noch eine zweite Base enthielt; sein Gewicht betrug ca. 1,0 g. Die wässrige Lösung dieses Produkts lieferte beim Verdunsten Krystalle, die mit Hilfe einer Tonplatte von der Mutterlauge getrennt, dann aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Das daraus dargestellte Chloraurat, welches in Wasser nicht sehr schwer löslich war, gab bei der Analyse folgende Zahl:

0,1409 g Substanz gaben 0,0557 g Au = 39,52% Au und 0,1591 g Chlorsilber = 27,92% Cl.

Diese Werte liegen den für das Chloraurat des Betonicins (vgl. Abschnitt VI) gefundenen Zahlen sehr nahe; es mußte demnach für möglich erklärt werden, daß hier das Chloraurat des Betonicins vorlag. Dieser Annahme entsprach auch die Tatsache, daß das salzsaure Salz, aus welchem das Chloraurat dargestellt wurde, beim Erhitzen im Röhrchen Dämpfe lieferte, welche stark die Pyrrolreaktion gaben.

Die Annahme, daß in *Stachys sylvatica* Betonicin enthalten war, bestätigte sich bei Untersuchung der älteren, erst im August gesammelten Pflanzen, von denen wir ca. 6 $\frac{1}{2}$ kg (lufttrocken) zur Verfügung hatten. Wie oben schon bemerkt, gaben sie eine höhere Ausbeute an Basen, als die jüngeren Pflanzen. Bei dem Versuche, das Trigonellin vom Betonicin zu trennen, kam uns in diesem Falle ein glücklicher Zufall zu Hilfe. Die wässrige Lösung der aus dem Filtrat vom Silberbarytniederschlag durch Phosphorwolframsäure ausgefällten Basen wurde nach Zusatz einer zur Bindung dieser Basen nicht völlig hinreichenden Salzsäuremenge zum dickflüssigen Sirup eingedunstet. Als wir diesen Sirup mit kaltem absolutem Alkohol behandelten, blieb ein Rückstand, der neben einer sehr geringen Menge von anorganischem Material freies Betonicin einschloß. Letzteres konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Es wurde dabei in mehrere Fraktionen zerlegt. Die unter Verwendung dieser Fraktionen dargestellten Chloraurate zeigten das gleiche Aussehen, die gleiche Löslichkeit und den gleichen Schmelzpunkt, woraus man schließen darf, daß jene Fraktionen aus der gleichen Substanz bestanden. Das aus der mittleren Fraktion hergestellte Chloraurat wurde der Elementaranalyse unterworfen; dabei erhielten wir folgende Resultate:

1. 0,3389 g Substanz gaben 0,2047 g CO₂ und 0,0879 g H₂O;
2. 0,1943 g Substanz gaben 0,0766 g Au.
3. 0,3965 g Substanz gaben 0,1569 g Au und 0,4548 g AgCl.

Die aus diesen Analysen sich ableitenden Zahlen entsprechen der Formel C₇H₁₃NO₃ · HCl · AuCl₃, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Berechnet	Gefunden		
		1	2	3
C	16,83	16,47	—	— 0/0
H	2,83	2,88	—	— 0/0
Au	39,53	—	39,42	39,57 0/0
Cl	28,41	—	—	28,36 0/0

Durch die bei der Analyse des Chloraurats erhaltenen Resultate wird, wie man sieht, die schon im Abschnitt VI

für das Betonicin von uns aufgestellte Formel $C_7H_{13}NO_3$ bestätigt.¹⁾ Die von uns aufgestellte Hypothese, daß das Betonicin ein Oxystachydrin ist, bedarf selbstverständlich noch einer Prüfung, die wir nach Beschaffung neuer Materialmengen vornehmen werden. Auch sind bereits Versuche im Gange, deren Zweck es ist, das Betonicin synthetisch darzustellen. Was die Eigenschaften dieser Base betrifft, so sei hier noch mitgeteilt, daß sie sich im Polarisationsapparat als optisch aktiv und zwar als rechtsdrehend erwies. Im übrigen verweisen wir auf die im vorigen Abschnitt über das Betonicin gemachten Angaben.

Wie aus den oben gemachten Mitteilungen hervorgeht, blieb bei Behandlung des in dort beschriebener Weise erhaltenen Sirups nur freies Betonicin als Rückstand (auf die Schwerlöslichkeit dieser Base in kaltem Alkohol haben wir schon im vorigen Abschnitt aufmerksam gemacht). Die von diesem Rückstand abfiltrierte alkoholische Lösung wurde zur Ausfällung der Basen mit Merkurichlorid versetzt. Die dabei erhaltenen Quecksilberdoppelsalze wurden aus Wasser umkrystallisiert und dabei in mehrere Fraktionen zerlegt. Die erste, am schwersten in Wasser lösliche Fraktion war ohne Zweifel sehr reich an Cholin. Die zweite Fraktion lieferte bei der Zerlegung mittels Schwefelwasserstoffs ein Chloridgemenge, das bei der Behandlung mit kaltem wasserfreiem Alkohol einen starken Rückstand ließ. Dieser Rückstand wurde aus heißem Weingeist umkrystallisiert. Die am schwersten lösliche Krystallfraktion stimmte im Aussehen und im Verhalten mit Trigonellinchlorid überein; eine Probe gab beim Erhitzen im Glasröhrchen Pyridingeruch. Wir verwendeten die Krystalle zur Herstellung des normalen und des basischen Chloraurats. Das letztere schmolz

¹⁾ Die für den Gold- und Chlorgehalt gefundenen Zahlen würden auch auf die Formel des Chloraurats eines Homostachydrins, $C_8H_{15}NO_2$, passen. Doch verlangt diese Formel einen weit höheren Kohlenstoffgehalt, nämlich 19,31%, und auch mehr Wasserstoff (3,24%). Durch die bei der Analyse des Chloraurats und des salzsauren Salzes (vgl. Abschn. VI) für den Kohlenstoffgehalt gefundenen Werte wird bewiesen, daß nicht Homostachydrin vorlag.

bei 186°. Die Goldbestimmung gab für das normale Chloraurat folgendes Resultat:

0,2666 g gaben 0,1096 g Au = 41,10% Au.

Die Theorie verlangt 41,33% Au.

Der Schmelzpunkt des normalen Salzes lag bei 198 bis 199°.

Diese Versuchsergebnisse beweisen, daß Trigonellin vorlag, dessen Vorhandensein auch in den jüngeren Pflanzen von *Stachys sylvatica* schon oben nachgewiesen worden ist.

Was die Ausbeute an Basen aus den älteren *Stachys*-pflanzen betrifft, so teilen wir mit, daß wir nach Entfernung des Cholins (durch Fällung mit Kaliumperjodid) ungefähr 11 g salzsaure Salze erhielten. Die Ausbeute betrug also pro 1 kg des Ausgangsmaterials ca. 1,7 g, während wir aus den jüngeren Pflanzen pro Kilogramm nur ca. 1,0 g salzsaure Salze erhielten. In dem einen wie in dem anderen Falle war neben Trigonellin und Betonicin wahrscheinlich noch eine dritte Base vorhanden.

VIII. Der Stachydringehalt junger und alter Blätter von *Citrus aurantium* L.

Um festzustellen, ob junge oder alte Blätter der Orange (*Citrus aurantium*) einen höheren Stachydringehalt besitzen, bezogen wir solche Blätter¹⁾ aus dem Kt. Tessin vom Ufer des Lago Maggiore und stellten daraus in früher schon beschriebener Weise²⁾ Stachydrin dar. (Das gleichzeitig vorhandene Cholin

¹⁾ Entgegen der von uns gemachten Bestellung hatte der Lieferant uns die jungen und alten Blätter nicht getrennt, sondern zusammen in einer Schachtel gesendet; es trat also an uns die Aufgabe heran, diese Blätter mechanisch voneinander zu sondern. Dies war zwar nicht besonders schwierig, da die Größe der jungen und der alten Blätter sehr verschieden war; immerhin ist es möglich, daß bei dieser Trennung einige alte Blätter zu den jungen und einige junge Blätter zu den alten gekommen sind. Da aber die aus den alten Blättern erhaltene Stachydrin-ausbeute derjenigen sehr nahe liegt, die wir früher aus alten Orangeblättern erhalten haben (Diese Zeitschrift, Bd. 67, S. 59), so glauben wir, daß der durch jenen Umstand etwa bedingte Fehler nicht von Belang ist.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 67, S. 67.

wurde durch Fällung mit Kaliumperjodid in alkalischer Lösung entfernt.) Wir erhielten folgende Ausbeute:¹⁾

100 Teile lufttrockenes Material lieferten:
 Junge Blätter 0,37 Teile Stachydrinchlorid,
 Alte » 0,22 » » »

Zur Identifizierung des in diesen Versuchen erhaltenen Stachydrins wurde sein Chloraurat dargestellt. Dasselbe zeigte unter dem Mikroskop die charakteristische Form. Bei Bestimmung des Goldgehalts wurden folgende Zahlen erhalten:

Präparat aus jungen Blättern:
 0,2408 g Substanz gaben 0,0980 g Au = 40,70% Au.

Präparat aus alten Blättern:
 0,2591 g Substanz gaben 0,1055 g Au = 40,72% Au.

Die Theorie verlangt für Stachydringoldchlorid einen Goldgehalt von 40,82%.

Wie man aus den obigen Zahlen sieht, haben die jungen Blätter eine größere Ausbeute an Stachydrin geliefert, als die alten; man hat daher anzunehmen, daß die ersteren prozentig reicher an Stachydrin waren.²⁾ Selbstverständlich kann man aber daraus noch nicht schließen, daß während der Weiterentwicklung der jungen Blätter ein Verbrauch von Stachydrin stattfand. Dies würde nur anzunehmen sein, falls nachzuweisen wäre, daß 100 Stück junge Blätter eine größere absolute Stachydrinmenge einschlossen, als 100 Stück alte Blätter. Letzteres ist aber zweifellos nicht der Fall gewesen; denn 100 Stück alte Blätter hatten ohne Zweifel mehr als das doppelte Gewicht von 100 Stück jungen Blättern.

IX. Über das Vorkommen von Betain in *Vicia sativa* L. und von Trigonellin in *Pisum sativum* L.

Die über diesen Gegenstand in unserm Laboratorium früher schon gemachten Untersuchungen sind von uns durch

¹⁾ Analytische Belege: 1. Junge Blätter: 450 g lufttrockenes Material lieferten 0,969 g salzsaures Stachydrin. 2. Alte Blätter: 720 g lufttrockenes Material lieferten 2,685 g salzsaures Stachydrin.

²⁾ Wir weisen hier darauf hin, daß Staněk (loc. cit.) bei Bestimmung des prozentigen Gehalts an Betain ($C_5H_{11}NO_2$) ebenfalls für junge Blätter höhere Zahlen erhielt als für alte.

einige weiter oben mitgeteilte Beobachtungen, sowie durch quantitative Bestimmungen ergänzt worden. Wir wollen versuchen, die in dieser Weise vervollständigten Ergebnisse zur Beantwortung der Fragen nach dem physiologischen Verhalten der Betaine in den Pflanzen heranzuziehen.

a) *Vicia sativa*.

Zum Nachweis des Betains sind mehrere, verschiedenen Jahrgängen angehörende Samenmuster verwendet worden. Da das Resultat stets das gleiche war, so darf man annehmen, daß das Vorkommen von Betain $C_5H_{11}NO_2$ in den Samen von *Vicia sativa* ein konstantes ist. Um die Ausbeute an Betain zu bestimmen, extrahierten wir die fein zerriebenen Samen dreimal mit kochendem, ca. 80% igem Alkohol. Die Extrakte wurden vereinigt und sodann der Destillation unterworfen; den Destillationsrückstand behandelten wir mit Wasser und verarbeiteten die Lösung nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ auf Betain. Wir suchten uns dabei vor Substanzverlusten möglichst zu schützen; doch liegt auf der Hand, daß solche Verluste nicht vollständig vermieden werden können.²⁾

¹⁾ Man kann die Frage stellen, warum wir nicht zur Ermittlung des Betaingehalts unserer Untersuchungsobjekte Staněks Verfahren angewendet haben. Die Gründe dafür sind in der Abhandlung mitgeteilt worden, die in dieser Zeitschrift, Bd. 60, S. 155, publiziert worden ist.

²⁾ Die zweimalige Ausfällung der Betaine durch Phosphorwolframsäure ist ohne Zweifel mit Verlusten verbunden, da die Phosphorwolframate der Basen in Wasser und in verdünnter Schwefelsäure nicht ganz unlöslich sind und da ihre Löslichkeit durch gewisse Extraktbestandteile wahrscheinlich etwas vergrößert wird. Auch die Fällung der Basen durch Sublimat läßt sich nicht ganz quantitativ durchführen, selbst wenn man, wie wir es stets getan haben, die Filtrate auf ein geringes Volumen eindunstet; um die Verluste möglichst gering zu machen, muß man einen Überschuß von Sublimat zusetzen (auch beim Umkrystallisieren der Quecksilberdoppelsalze haben wir stets Sublimat zugefügt). Es ist ferner darauf zu sehen, daß die mit Sublimat zu versetzenden Lösungen eine zur Bindung der Betaine genügende Salzsäuremenge enthalten, was sich daran erkennen läßt, daß beim Eindampfen dieser Lösungen Salzsäure fortgeht. Das bei Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chloridgemenge wurde nach völligem Austrocknen im Vakuumexsikkator zur Entfernung des Cholinchlorids mit kaltem,

Die im folgenden für die Ausbeute an Betain gegebenen Zahlen bleiben daher ohne Zweifel hinter dem Betaingehalt der Untersuchungsobjekte zurück, doch darf behauptet werden, daß sie untereinander vergleichbar sind, da die Bestimmungen stets in der gleichen Weise ausgeführt wurden. Wir untersuchten zwei Samenmuster und erhielten dabei folgende Resultate:

Samenmuster A.¹⁾

100 Teile Samentrockensubstanz lieferten:

1. 0,42 Teile Betain ($C_5H_{11}NO_2$)

2. 0,38 » »

Mittel 0,40 » »

Samenmuster B.

100 Teile Samentrockensubstanz lieferten:

1. 0,33 Teile Betain ($C_5H_{11}NO_2$)

2. 0,39 » »

Mittel 0,36 » »

Wie man sieht, hat das Samenmuster B eine etwas geringere Ausbeute an Betain geliefert, als das aus einem anderen Jahre stammende Samenmuster A; doch beträgt die Differenz im Mittel nur 0,04 Teile.

Mit dem Samenmuster B verglichen wir in bezug auf den Betaingehalt normale, unter Verwendung des gleichen Samens

wasserfreiem Alkohol behandelt. Der Verdampfungsrückstand der dabei erhaltenen Lösung wurde nach völligem Austrocknen wieder in wasserfreiem Alkohol aufgenommen, wobei in der Regel noch eine sehr geringe Menge von Betainchlorid ungelöst blieb. Das Betainchlorid wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator gewogen, stets aber auch auf eine Beimengung von anorganischen Substanzen untersucht. Letztere fanden sich nur in sehr kleiner Menge vor. Daß das Betainchlorid nicht völlig frei von solchen Stoffen (Chloralkalien) war, erklärt sich daraus, daß wir die bei Ausfällung der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Mutterlaugen stets stark eindunsteten, um den darin noch vorhandenen Rest solcher Doppelsalze möglichst vollständig zu gewinnen. Die in den Pflanzenextrakten durch Phosphorwolframsäure hervorgebrachten Niederschläge enthalten fast immer Kali in gewisser Menge.

¹⁾ Von den Samen A wurden je 400 g, von den Samen B je 500 g lufttrockenen Materials für eine Bestimmung verwendet.

gezogene Wickenpflanzen, die im Juni 1911, vor dem Beginn des Blühens, geerntet worden waren.¹⁾ Nur die oberirdischen Teile dieser Pflanzen gelangten zur Untersuchung. Die Abscheidung des Betains geschah in bekannter Weise. Wir erhielten folgende Zahlen:²⁾

100 Teile Pflanzentrockensubstanz lieferten:

	a) 0,190 Teile Betain ($C_5H_{11}NO_2$)
	b) 0,295 » »
	c) 0,228 » »
	Mittel 0,238 » »

Die Differenzen dieser Zahlen können, außer durch die oben schon besprochenen Umstände, durch eine ungleichmäßige Zusammensetzung der Versuchspflanzen, die in 3 getrennten Portionen zur Verarbeitung gelangten, bedingt worden sein.

Berechnet man die aus 1000 Stück Samen und 1000 Stück Pflanzen erhaltenen Betainquantitäten, so gelangt man zu folgenden Zahlen:³⁾

1000 Stück Samen	lieferten	0,132 g	Betain,
1000 » Pflanzen	»	0,700 »	»

Die Pflanzen lieferten also mehr als 5mal soviel Betain, wie die Samen, aus denen sie entstanden waren. Dabei ist noch zu beachten, daß nur die oberirdischen Pflanzenteile zur Verwendung gelangten; das in den Wurzeln enthaltene Betain wurde also nicht in Betracht gezogen.

Die Ausführung unserer Absicht, auch noch Wickenpflanzen während des Reifens der Samen auf ihren Betaingehalt zu untersuchen, scheiterte daran, daß die ungewöhnlich große Trockenheit der Witterung im Juli und im August 1911 eine normale

¹⁾ Diese Pflanzen sind, ebenso wie die weiter unten erwähnten Pflanzen von *Pisum sativum*, auf der landw. Schule Strickhof für uns gezogen worden. Dem Direktor dieser Schule, Herrn Dr. Glättli, sprechen wir für die Unterstützung, die er hier wie in anderen Fällen uns durch Beschaffung von Untersuchungsmaterial gewährte, unseren besten Dank aus.

²⁾ Für die Bestimmungen a und b wurden je 500 g, für die Bestimmung c 250 g luftgetrockneten Materials verwendet.

³⁾ 1000 Stück Samen enthielten 36,6 g, 1000 Stück Pflanzen (ohne die Wurzeln) 294,0 g Trockensubstanz.

Weiterentwicklung der Versuchspflanzen unmöglich machte. Daß aber auch in jener Wachstumsperiode die Wickenpflanzen eine ansehnliche Quantität von Betain enthalten, ist schon aus dem im Jahre 1910 von uns beobachteten Auftreten dieser Base in den unreifen Samenhülsen (vgl. Abschn. II) zu schließen. Bei den Leguminosen dienen die Hülsen während des Reifens der Samen als Reservestoffbehälter; ein Teil der aus den grünen Pflanzenteilen den Samen zufließenden Stoffe wird zunächst in den Hülsen aufgespeichert und geht aus letzteren später in die Samen über. Aus dem beträchtlichen Betaingehalt der Hülsen darf man wohl schließen, daß diese Base in jener Wachstumsperiode auch in den Blättern und Stengeln in ansehnlicher Quantität vorhanden war. Auch in den unreifen Samenkörnern wurde sie nachgewiesen.

Es sei hier schließlich noch erwähnt, daß nach den in unserem Laboratorium wiederholt gemachten Beobachtungen auch die etiolierten Keimpflanzen der Wicke einen ansehnlichen Betaingehalt besitzen. In einer der Abhandlungen, in denen diese Beobachtungen mitgeteilt wurden, ist gesagt, daß die etiolierten Keimpflanzen eine ungefähr ebenso große Ausbeute an Betain lieferten, als die ungekeimten Samen. Doch liegen genaue Bestimmungen der Ausbeute bis jetzt nicht vor; es muß also als möglich bezeichnet werden, daß während des Keimungsvorganges die Betainmenge sich etwas vergrößerte oder etwas verringerte.

Überblickt man die über das Auftreten des Betains in den verschiedenen Wachstumsperioden und Pflanzenteilen bei *Vicia sativa* gemachten Beobachtungen, so sieht man, daß ein Verbrauch dieser Base beim pflanzlichen Stoffwechsel nicht nachgewiesen werden konnte. Das Betain spielt also nicht die Rolle eines Reservestoffes und verhält sich anders, als die bei der Proteinsynthese zur Verwendung kommenden Stickstoffverbindungen. Das Asparagin z. B. findet sich in den etiolierten Keimpflanzen der Wicke in großer Quantität, nimmt in normalen Pflänzchen an Menge ab, verschwindet aber hier nicht vollständig, weil den reifenden Samen in Form dieses Amids Stickstoff zugeführt wird. Es findet sich daher auch in den un-

reifen Samenhülsen, tritt in unreifen Samenkörnern noch in kleiner Menge auf, ist aber in reifen Samen nicht mehr zu finden. Das Arginin, das während des Keimungsvorganges in ansehnlicher Quantität entsteht, fehlt in normalen grünen Pflanzen entweder ganz oder ist hier doch nur in minimaler Menge vorhanden; in den unreifen Samenhülsen und den unreifen Samenkörnern ist es nachzuweisen, verschwindet aber beim Reifen der Samen entweder ganz oder doch bis auf einen sehr geringen Rest.

b) *Pisum sativum*.

Auch diese Samen sind in unserem Laboratorium wiederholt untersucht worden; stets wurde darin Trigonellin gefunden, jedoch nur in kleiner Menge. Für die Ausbeute an dieser Base erhielten wir bei Untersuchung von zwei Samenmustern folgende Zahlen:¹⁾

Samenmuster A.

100 Teile Samentrockensubstanz lieferten:

1. 0,049 Teile Trigonellin
2. 0,055 » »

Mittel: 0,052 Teile Trigonellin.

Samenmuster B.

100 Teile Samentrockensubstanz lieferten:

1. 0,046 Teile Trigonellin
2. 0,051 » »

Mittel: 0,0485 Teile Trigonellin.

Beide Samenmuster enthielten also Trigonellin nur in kleiner Quantität; die Ausbeute an dieser Base betrug nicht viel mehr als $\frac{1}{10}$ der Betainausbeute, die wir aus den Samen von *Vicia sativa* erhielten.

Auch in den etiolierten Keimpflanzen von *Pisum sativum* wurde Trigonellin wiederholt von uns nachgewiesen; der Tri-

¹⁾ Auch für diese Bestimmungen gilt das, was im vorigen Abschnitt für die Bestimmung der Betainausbeute aus *Vicia sativa* gesagt worden ist. Für je eine Bestimmung verwendeten wir 500 g lufttrockener Samen bzw. lufttrockene Pflanzen.

gonellingehalt dieser Keimpflanzen war aber nur gering, entsprechend dem niedrigen Trigonellingehalt der Samen.

Auch normale grüne Pflanzen von *Pisum sativum* wurden von uns in zwei Jahren (1910 u. 1911) auf Trigonellin untersucht und zwar stets mit positivem Resultate (vgl. Abschn. 3). Die aus dem Jahre 1911 stammenden, im Juni geernteten Pflanzen, die unter Verwendung des Samenmusters B gezogen worden waren, verglichen wir nun in bezug auf ihren Trigonellingehalt mit diesen Samen. Dabei ergaben sich folgende Resultate

100 Teile Pflanzentrockensubstanz lieferten:

- a) 0,098 Teile Trigonellin ($C_7H_7NO_2$)
 b) 0,078 » » »

Mittel: 0,088 Teile Trigonellin ($C_7H_7NO_2$).

Berechnet man die von 1000 Stück Samen und 1000 Stück Pflanzen gelieferte Trigonellinmenge, so ergibt sich folgendes:¹⁾

1000 Stück Samen lieferten 0,140 g Trigonellin,
 1000 Stück Pflanzen lieferten 0,731 g Trigonellin.

Aus den Pflanzen erhielten wir demnach mehr als 5 mal soviel Trigonellin, wie aus den Samen, wobei noch zu bemerken ist, daß die in den Wurzeln enthaltene Trigonellinmenge unberücksichtigt blieb. Die Entwicklung der Pflanzen hatte also zur Neubildung von Trigonellin geführt.

Auch in diesem Falle, wie bei *Vicia sativa*, mußte die von uns beabsichtigte Untersuchung älterer Pflanzen unterbleiben, weil wir infolge der Ungunst der Witterung normale Pflanzen solcher Art nicht zur Verfügung hatten.

Wie bei *Vicia sativa* das Betain, $C_5H_{11}NO_2$, so tritt bei *Pisum sativum* das Trigonellin auch in den unreifen Samenhülsen und in unreifen Samenkörnern auf. Daß in irgend einer Wachstumsperiode das Trigonellin verbraucht wird, konnte nicht nachgewiesen werden; es liegt also kein Anhaltspunkt für die Annahme vor, daß die genannte Base die Rolle eines Reservestoffs spielt, und daß sie für die Bildung irgend eines bekannten Pflanzenbestandteils verwendet wird.

¹⁾ 1000 Stück Samen enthielten 287,8 g. 1000 Stück Pflanzen 830,5 g Trockensubstanz.

X. Zusammenstellung der über das Vorkommen von Betainen in den Abschnitten I—IX gemachten Angaben.

Untersuchungsobjekt	Es wurde gefunden
Kompositen	
Helianthus annuus L. (Samen)	Betain $C_5H_{11}NO_2$:
» tuberosus L. (Knollen, Blätter, Stengel)	» »
Dahlia variabilis Wldn. (Knollen)	Trigonellin (in äußerst
Scorzonera hispanica L. (Knollen)	» (geringer Menge
Cichorium intybus L. (Knollen, Blätter und Stengel)	Weder Betain noch Trigonellin
Labiaten	
Stachys tuberosa Ndn. (Blätter u. Stengel)	Stachydrin
» sylvatica L. (» » »)	Trigonellin und Betonicin
Betonica officinalis L. (» » »)	Stachydrin »
Salvia pratensis L. (» » »)	Kein Betain
Papilionaceen	
Vicia sativa L.	Betain $C_5H_{11}NO_2$
Pisum sativum L.	Trigonellin

Bei *Vicia sativa* fand sich Betain in den etiolierten Keimpflanzen, in den normalen grünen Pflanzen, in den unreifen Samenhülsen, sowie in den unreifen und den reifen Samenkörnern. Ganz das Gleiche gilt für das Vorkommen von Trigonellin bei *Pisum sativum*.

XI. Wie entstehen die Betaine in den Pflanzen und was ist der Zweck ihrer Bildung?

Diese Fragen sind schon in der oben zitierten Abhandlung von uns diskutiert worden. Wir wollen jetzt zu ihrer Beantwortung auch die inzwischen gemachten Beobachtungen heranzuziehen suchen.

Es ist bisher nicht nachgewiesen worden, daß beim Zerfall von Eiweißstoffen Betaine entstehen.¹⁾ Man kann aber mit

¹⁾ Abderhalden und Kautzsch (Diese Zeitschrift, Bd. 75, S. 20) sagen, «die Wahrscheinlichkeit, daß unter den Eiweißspaltungsprodukten Betaine sich vorfinden, sei nach den bisherigen Erfahrungen eine sehr geringe.» Wir teilen vollständig diese Ansicht. Wenn unter den Eiweißspaltungsprodukten Betaine vorhanden wären, so müßten sie mit dem Histidin, dem Arginin und dem Lysin in den Phosphorwolframsäure-niederschlag eingehen. Verarbeitet man diesen Niederschlag in der be-

großer Wahrscheinlich die Bildung von Betainen in den Pflanzen darauf zurückführen, daß gewisse, beim Eiweißabbau entstandene Aminosäuren am Stickstoff vollständig methyliert werden; zu den Stoffen, für die man eine solche Bildungsweise annehmen kann, gehören außer Stachydrin und Betain (Trimethylglykokoll) wahrscheinlich auch das Hypaphorin und das Betonicin. Staněk (loc. cit.) gibt an, daß das Betain, $C_5H_{11}NO_2$, im großen ganzen an der Stelle der regsten physiologischen Tätigkeit, nämlich in den Blättern angehäuft sei, es wird also vorzugsweise auch wohl an dieser Stelle gebildet werden. Daß dies auch für andere Betaine gilt, ist eine Annahme, mit der unsere Beobachtungen nicht im Widerspruch stehen. Wenn die Betaine durch Methylierung von Aminosäuren oder anderen stickstoffhaltigen Atomkomplexen entstehen, so ist es verständlich, daß sie in den Blättern sich bilden; denn es ist wahrscheinlich, daß die Agenzien, durch welche die Methylierung bewirkt wird, vorzugsweise in den Blättern sich finden.

In unserer oben zitierten Abhandlung haben wir es für nicht unwahrscheinlich erklärt, daß die Betaine «Abfallstoffe» sind, d. h. Nebenprodukte des Stoffwechsels, die an den physiologischen Vorgängen sich nicht mehr beteiligen. Diese Vermutung scheint uns trotz der gegenteiligen, allerdings nur auf das Betain, $C_5H_{11}NO_2$, sich beziehenden Ansicht Staněks (loc. cit.) auch heute noch berechtigt zu sein, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Die Betaine sind Stoffe von relativ geringer Reaktionsfähigkeit; dafür spricht auch das bei einigen Gliedern dieser Stoffgruppe untersuchte Verhalten im Tierkörper und gegen Hefe.¹⁾ 2. Es liegt zurzeit kein Grund für die Annahme

kannten Weise, so würden die Betaine, da sie durch Silbernitrat und Barytwasser nicht fällbar sind, in der «Lysinfraktion» sich finden. Diese Fraktion ist in einer großen Zahl von Fällen eingehend untersucht worden, ohne daß man auf Betaine gestoßen ist. Daß man bei Untersuchung dieser Fraktion das Vorhandensein von Betainen übersehen hat, ist höchst unwahrscheinlich.

¹⁾ Das Betain, $C_5H_{11}NO_2$, und das Stachydrin gehen wenigstens partiell unverändert durch den Tierkörper hindurch. Für das erstere wird angegeben, daß es zur Ernährung der Hefe nicht geeignet sei.

vor, daß die Betaine bei der Proteinsynthese in der Pflanze eine Rolle spielen.¹⁾ 3. Enthalten auch die Phosphatidpräparate zuweilen Betain ($C_5H_{11}NO_2$), so kann man doch nicht behaupten, daß für die Bildung der pflanzlichen Phosphatide das Vorhandensein von Betain erforderlich sei.²⁾ 4. Es läßt sich zurzeit überhaupt kein Pflanzenbestandteil nennen, für dessen Bildung das Vorhandensein eines Betains als erforderlich bezeichnet werden könnte. 5. Junge Pflanzen von *Helianthus tuberosus* sind reicher an Betain als die Knollen, aus denen sie erwachsen sind; die oberirdischen Teile der Pflanzen von *Stachys tuberifera* enthalten in der Trockensubstanz mindestens ebensoviel Stachydrin, als die Stachysknollen. Es liegt also kein Grund für die Annahme vor, daß beim Austreiben der Knollen die Betaine als Reservestoffe fungieren. Ebensovienig konnten wir eine solche Funktion für das in den Samen von *Vicia sativa* enthaltene Betain, $C_5H_{11}NO_2$, und für das bei *Pisum sativum* in den Samen sich findende Trigonellin nachweisen (vgl. den Abschnitt IX). In keinem dieser Fälle liegt freilich der Beweis dafür vor, daß die Betaine dem Stoffwechsel vollständig entzogen waren. Denn es ist denkbar, daß ein Verbrauch von Betainen stattfand, aber durch die in den grünen Teilen stattfindende Neubildung dieser Stoffe gedeckt wurde. 6. Aus der von Staněk (loc. cit.) gemachten Beobachtung, daß jüngere Blätter prozentig reicher an Betain ($C_5H_{11}NO_2$) sind, als ältere, würde man auf einen Verbrauch des Betains während der Entwicklung der Blätter nur schließen können, wenn nachgewiesen wäre, daß die absolute Menge des in einer Anzahl

¹⁾ R. Engeland (Archiv der Pharmacie, Bd. 247, S. 463 [1909]) hält es für möglich, daß die Betaine mit der «biologischen Eiweißsynthese» in Zusammenhang stehen. Er sagt: «Man könnte sich leicht vorstellen, daß eine successive Wanderung der Methylgruppen vom Stickstoff in den Stamm stattfindet und so die höheren Aminosäuren aus ihren niederen Homologen hervorgehen.» Diese Hypothese entbehrt noch zu sehr der tatsächlichen Stützen, als daß wir uns veranlaßt sehen könnten, sie hier näher zu besprechen; daß wir anderer Meinung sind, geht aus den oben von uns gemachten Darlegungen hervor.

²⁾ Wir verweisen auf die von E. Schulze und U. Pfenninger in dieser Zeitschrift, Bd. 71, S. 174, publizierte Abhandlung.

solcher Blätter enthaltenen Betains sich während des weiteren Wachstums verringert; dies ist aber unseres Wissens noch nicht nachgewiesen worden. Bei *Citrus aurantium* enthielten zwar nach unseren Versuchen die jüngeren Blätter einen höheren Prozentgehalt an Stachydrin als die älteren; ohne Zweifel hatte sich aber hier die absolute Stachydrinmenge während der Entwicklung der Blätter nicht verringert. Bei *Stachys silvatica* waren die älteren, bereits Samen tragenden Pflanzen¹⁾ prozentig reicher an Betainen als die jüngeren, die während der Blüte gesammelt worden waren; ein Verbrauch der Betaine war also hier nicht nachzuweisen. 7. Das Auftreten der Betaine in den Pflanzen ist kein gleichmäßiges, sondern ein sporadisches. So findet sich z. B. das Betain ($C_5H_{11}NO_2$) in *Vicia sativa* in ansehnlicher Menge, während es in zwei anderen Leguminosen, nämlich in *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris* fehlt (allerdings enthalten letzere, wenn auch in weit geringerer Quantität, Trigonellin; doch ist es fraglich, ob dieses Pyridinderivat fähig sein würde, das Betain ($C_5H_{11}NO_2$) in einer wichtigen physiologischen Funktion zu ersetzen). Bei *Helianthus tuberosus* fand sich Betain ($C_5H_{11}NO_2$) sowohl in den Knollen wie in den oberirdischen Pflanzenteilen in beträchtlicher Menge vor, während wir weder aus den Knollen noch aus den oberirdischen Teilen einer anderen Komposite, nämlich *Cichorium intybus*, Betain abscheiden konnten²⁾ (auch Trigonellin und Stachydrin fehlten darin). In *Lycium barbarum*, einer Solanacee, findet sich Betain; in *Solanum tuberosum* ist dasselbe bis jetzt nicht gefunden worden (die Knollen dieser Pflanze enthalten Trigonellin, aber nur in minimaler Menge). Stachydrin fanden wir sowohl in den Knollen wie in den oberirdischen Teilen von *Stachys tuberifera*; in einer anderen Labiate, nämlich in *Salvia pratensis*, fanden wir keine Spur von Stachydrin. Stickstoffverbindungen, denen wichtige Funktionen im pflanz-

¹⁾ Diese Pflanzen waren in der Vegetation sehr vorgerückt und hatten zum Teil schon angefangen sich zu verfärben.

²⁾ Aus *Cichorium intybus* vermochten auch Staněk und Domin. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. 34, S. 297 (1910), kein Betain abzuscheiden.

lichen Stoffwechsel zufallen, treten in der Regel wenigstens in den zur gleichen Familie gehörenden Pflanzen gleichmäßiger auf.¹⁾ 8. Da man anzunehmen pflegt, daß die im Embryo eines Pflanzensamens enthaltenen Stoffe sämtlich von Bedeutung für das beim Keimen dieses Samens entstehende Pflänzchen sind, so könnte man geneigt sein, aus dem Auftreten von Betain ($C_5H_{11}NO_2$) im Embryo von *Triticum vulgare* auf eine physiologische Bedeutung dieser Stickstoffverbindung zu schließen. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß man bei Untersuchung der Samen auf Betain keineswegs in allen Fällen ein positives Resultat erhielt. Dies macht es fraglich, ob während der beim Keimen stattfindenden Entwicklung des Embryos das Betain eine Rolle spielt.

Man pflegt anzunehmen, daß die komplizierter zusammengesetzten Alkaloide nach ihrer Bildung in den Pflanzen sich am Stoffwechsel kaum noch beteiligen. Wir halten es für das wahrscheinlichste, daß dies auch für die Betaine gilt.

Die Synthese der Betaine und der komplizierter zusammengesetzten Alkaloide bildet ohne Zweifel einen interessanten Teil des Stickstoffumsatzes der Pflanzen. Da man gewohnt ist, alle in den Organismen sich abspielenden Vorgänge als zweckmäßig zu betrachten, so fragt man auch nach dem Zweck, den die Pflanze mit der Bildung der Betaine verfolgt. Auf diese Frage läßt sich zurzeit eine Antwort nicht geben. Vielleicht ist man aber auf einer falschen Fährte, wenn man nach einem Zweck dieses Vorgangs sucht. Ohne Zweifel ist die Methylierung ein in der Pflanze häufig stattfindender Vorgang, für den stets die Mittel vorhanden sind. Es ist nun denkbar, daß gewisse Aminosäuren oder andere stickstoffhaltige Atomkomplexe in der Pflanze in solche Bedingungen geraten, daß sie methyliert werden, auch ohne daß dieser Vorgang der Pflanze einen bestimmten Nutzen bringt.

Wir können nicht umhin, hier noch auf einige in Staněks Abhandlungen (loc. cit.) enthaltenen Äußerungen näher einzugehen. Ebensowenig wie wir vermag Staněk dem Betain,

¹⁾ Gleichmäßigeres Auftreten des Betains, $C_5H_{11}NO_2$, in einzelnen Pflanzenfamilien, ist für uns kein Grund, unsere Ansicht zu ändern.

$C_5H_{11}NO_2$, eine bestimmte Funktion im pflanzlichen Stoffwechsel zuzuweisen,¹⁾ will ihm aber trotzdem eine große physiologische Bedeutung beimessen. Die Gründe, die er für seine Ansicht anführt, sind unzureichend.

Aus dem ungleichen prozentigen Betaingehalt unreifer und reifer Pflanzensamen will Staněk schließen, daß das Betain in den reifenden Samen verbraucht werde. Die Berechtigung dieser Schlußfolgerung ist in Zweifel zu ziehen. Um entscheiden zu können, ob ein in den Samen sich findender Stoff während des Reifungsvorganges verbraucht wird, muß man die in einer bestimmten Zahl unreifer und reifer Samen enthaltenen absoluten Quantitäten dieses Stoffes miteinander vergleichen. Vergleicht man nur die Prozentmengen, so kann man in Irrtum verfallen.²⁾ Wenn nach Staněks Beobachtungen

¹⁾ Allerdings sagt Staněk in seiner zweiten Abhandlung, daß das Betain bei den Zuckerrüben als Reservestoff diene; in seiner ersten Abhandlung spricht er aber die Meinung aus, daß die genannte Base kein Reservestoff sei. Gesetzt aber auch, daß man einen Pflanzenbestandteil als Reservestoff bezeichnet, so ist ihm damit eine bestimmte Funktion noch nicht zugewiesen, so lange man nicht angeben kann, für welche Stoffbildungen dieser Reservestoff in der Pflanze verbraucht wird.

²⁾ Ich verweise zur Stütze dieser Behauptung auf die Abhandlungen von U. Pfenninger (Ber. d. Deutsch. Botan. Gesellschaft, Bd. 27, Heft V) und von E. Schulze und E. Winterstein (Diese Zeitschrift, Bd. 65, S. 431). Dort ist gezeigt worden, daß bei *Phaseolus vulgaris* die unreifen Samenkörner prozentig reicher an «Nichtproteinstickstoff» sind als die reifen. Vergleicht man aber die in 100 Stück unreifer und reifer Samen enthaltenen absoluten Quantitäten von «Nichtproteinstickstoff», so sieht man, daß die absolute Menge in den reifen Samen größer ist als in den unreifen (woraus aber nicht folgt, daß nicht einzelne, nichtproteinartige Bestandteile der unreifen Samen, z. B. Asparagin und Arginin, während des Reifens verbraucht wurden). Die starke Abnahme des prozentigen Nichtproteinstickstoffgehaltes während des Reifens der Samen erklärt sich sehr einfach aus der raschen Zunahme der in den Samen sich findenden Protein- und Stärkemehlquantitäten. Schon vor langer Zeit hat E. Schulze (Preußische Landw. Jahrbücher, Bd. 7 [1878], S. 429) gezeigt, daß man, um die Verringerung der Asparaginmenge in Lupinenpflänzchen nach Entfaltung grüner Blätter nachzuweisen, sich nicht auf einen Vergleich der in etiolierten und in grünen Pflänzchen enthaltenen Prozentmengen an Asparagin beschränken darf; man muß die in den Pflänzchen enthaltenen absoluten Asparaginmengen miteinander ver-

ältere, schon halb vergilbte Zuckerrübenblätter weniger Betain enthalten als jüngere Blätter, so läßt sich dies darauf zurückführen, daß gleich den in den grünen Blättern gebildeten Kohlenhydraten auch das Betain partiell in die Wurzeln übergeht. Wenn beim Austreiben dieser Wurzeln im zweiten Vegetationsjahre Betain wieder in die jungen Sprossen übergeführt wird, so beweist dies noch nicht, daß die genannte Base als Reservestoff fungiert; um letzteres nachzuweisen, müßte man mindestens noch zeigen, daß das Betain in den jungen Sprossen dem Verbräuche unterliegt.

Aus der Anhäufung des Betains in den Blättern, an der Stelle der größten physiologischen Tätigkeit, will Staněk schließen, daß die genannte Base große physiologische Bedeutung für die Pflanze besitzt; nach unserer Meinung kann man aus jenem Befunde nur die Schlußfolgerung ableiten, daß die Bildung des Betains vorzugsweise in den Blättern erfolgt.

Wir vermögen über die Funktion der Betaine in der Pflanze nichts Positives anzugeben. Wir können nur sagen, daß sie sich ähnlich verhalten wie andere Alkaloide. Auch Staněk sagt: «Die Aufgabe des Betains im Leben der Pflanze bleibt unaufgeklärt, sowie die Aufgabe der Alkaloide.»¹⁾ Da aber die Alkaloide nach heute fast allgemein angenommener Ansicht keine wichtigen physiologischen Funktionen in den Pflanzen verrichten, so nehmen wir dies auch für die Betaine an.

Daß die Betaine in bezug auf ihr Auftreten in den Pflanzen und deren einzelnen Teilen während der verschiedenen Wachstumsperioden sich wesentlich von denjenigen Stickstoffverbindungen unterscheiden, die wir als Baustoffe für die Proteine zu betrachten haben, ist im Abschnitt IX und früher schon

gleichem. Selbstverständlich kann es Fälle geben, in denen ein dem reifenden Samen oder einem anderen Pflanzenteil zufließender Stoff so rasch zum Verbrauch gelangt, daß der Prozentgehalt daran in diesem Pflanzenteil auf einen äußerst geringen Betrag sinkt; daß in solchen Fällen auch ohne Gegenüberstellung der absoluten Quantitäten mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf einen Verbrauch jenes Stoffes geschlossen werden kann, braucht kaum gesagt zu werden.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 75, S. 271.

in unserer oben zitierten Abhandlung¹⁾ ausgesprochen worden. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, daß die letzteren Verbindungen in einjährigen älteren Pflanzen und in älteren Blättern sowie in den reifen Samen in der Regel an Menge sehr zurücktreten und oft darin gar nicht mehr zu finden sind. Das Gleiche gilt nach den oben mitgeteilten Beobachtungen nicht für die Betaine; dies ist ein Umstand, der gegen die Verwertung dieser Basen in den Pflanzen spricht. Ob freilich das in einer einjährigen Pflanze enthaltene Betain bis zum Absterben dieser Pflanze gar nicht an Menge abnimmt, das ist eine Frage, die zurzeit nicht beantwortet werden kann. (Gesetzt aber auch, daß eine solche Abnahme in irgend einer Wachstumsperiode festgestellt würde, so könnte dies uns doch noch nicht veranlassen, unsere oben ausgesprochenen Anschauungen zu modifizieren; denn es ist ja möglich, daß bei einer partiellen Umwandlung des Betains im pflanzlichen Stoffwechsel Substanzen entstehen, die in physiologischer Hinsicht keine besondere Bedeutung besitzen.

Selbstverständlich liegt es im Bereich der Möglichkeit, daß in bezug auf das physiologische Verhalten zwischen den verschiedenen Betainen gewisse Unterschiede bestehen. Doch liegen nach unserer Meinung bis jetzt keine Tatsachen vor, die uns zwingen könnten, dies anzunehmen.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 67, S. 46.
