

Über die allgemeine Verbreitung des Cholins.

Von

† E. Schulze und G. Trier.

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

(Der Redaktion zugegangen am 23. August 1912.)

Im Verlaufe der Untersuchungen über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine haben wir in einer ganzen Anzahl von Pflanzen Verbindungen dieser Gruppe angetroffen und zwar wurden sowohl bekannte Verbindungen wie Glykokollbetain, Trigonellin und Stachydrin, als auch neue Betaine aufgefunden. In einigen Fällen gelang es auch, mehrere Betaine nebeneinander nachzuweisen. Die Betaine wurden in Pflanzen verschiedener Familien aufgefunden. Es kann kein Zweifel herrschen, daß diese Verbindungen im Pflanzenreich in ziemlicher Verbreitung auftreten, verbreiteter jedenfalls als jene höher molekularen Pflanzenbasen, die wir als Alkaloide im engeren Sinne bezeichnen. Doch läßt sich auf Grund des bis heute vorliegenden Tatsachenmaterials kein anschauliches Bild über den Umfang dieser Verbreitung gewinnen. In unseren Versuchen hatten wir mit wenigen Ausnahmen solche Objekte gewählt, bei welchen das Vorhandensein von Betainen von vornherein wahrscheinlich war, da in verwandten Pflanzen solche Verbindungen bereits nachgewiesen waren. Trotzdem wurde in mehreren Fällen selbst in diesen Objekten kein Betain aufgefunden. Es berechtigt heute nichts zu der Annahme, daß die Betaine allgemein auftretende Pflanzenstoffe sind. Ihr Vorkommen im Pflanzenreich ist vielmehr, wie es bereits ausgedrückt worden ist, ein sporadisches.

Im Gegensatz zu den Betainen findet man eine quaternäre Pflanzenbase stets in den Pflanzenextrakten, nämlich das Cholin.

Nach den dahingehenden Untersuchungen von E. Schulze¹⁾ darf man annehmen, daß das in Pflanzenextrakten aufgefundene Cholin sich als solches vorfindet und nicht erst bei der Verarbeitung der Extrakte künstlich aus den Lecithinen in Freiheit gesetzt wird.

Es schien im Hinblick auf unsere Auffassung von der sehr verschiedenen Rolle, welche das Cholin im Gegensatz zu den Betainen im Pflanzenleben spielt, von Wichtigkeit, auf das allgemeine Auftreten des Cholins gegenüber dem vereinzelt auftretenden des Glykokollbetains und anderer Betaine besonders hinzuweisen. In der vorliegenden Arbeit soll daher der Nachweis des Cholins in den von uns untersuchten Pflanzen, betaine-führenden wie betainfreien, nachgetragen werden. Anknüpfend daran, sollen einige Beobachtungen über andere stickstoffhaltige Verbindungen, denen wir begegnet sind, mitgeteilt werden.

Daß das Cholin häufiger auftritt als Betain und Trigonellin usw., ist schon aus früheren Arbeiten zu ersehen gewesen. Solche Untersuchungen sind außer im hiesigen Laboratorium besonders von Jahns,²⁾ ferner von Polstorff und Görte³⁾ u. a. ausgeführt worden.

Die Darstellung und Aufarbeitung der Extrakte geschah nach den in früheren Abhandlungen wiederholt beschriebenen Verfahren.

Cruciferae.

1. Kohlrüben (Bodenkohlraben) [Brassica napus].

Es wurden 25 kg Rüben angewendet. Außer Alloxurbasen konnte Arginin nachgewiesen werden; es wurde etwa 1 g Arginnitrat erhalten, welches in das bei 112—114° schmelzende Kupfersalz übergeführt wurde. Die sogenannte «Lysinfraktion» enthielt keine Betaine, dagegen Cholin, welches über die Quecksilberverbindung rein erhalten wurde. Das in langen Nadeln erhaltene salzsaure Salz wurde in das in schönen Tafeln kristallisierte Platinat übergeführt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 15, S. 153 (1891).

²⁾ Jahns, Archiv d. Pharmaz., Bd. 235, S. 151 (1897).

³⁾ Polstorff u. Görte, Wallach-Festschrift 1909, S. 569. — Görte, Dissertation Erlangen 1902.

0,2172 g Platinsalz gaben 0,0691 g Pt = 31,81% Pt. Für Cholinchloroplatinat ($C_5H_{14}ONCl$)₂ · PtCl₄ berechnet 31,64% Pt.

Hier, sowie auch in den folgenden Fällen wurde ein kleiner Teil des salzsauren Cholins auch in das Goldsalz übergeführt und der Schmelzpunkt desselben durch gleichzeitiges Erhitzen mit Vergleichspräparaten kontrolliert.

Compositae.

2. Topinambur (*Helianthus tuberosus*).

Aus 25 kg frischen Topinamburknollen wurden Alloxurbasen erhalten; ferner konnte eine kleine Menge Histidin und 0,63 g Argininnitrat isoliert werden, welches in das charakteristische Kupfersalz vom Schmelzpunkt 112—114° übergeführt und so identifiziert wurde. Neben etwa 2 g salzsaurem Betain¹⁾ wurde in der «Lysinfraktion» eine weit geringere Menge salzsaures Cholin gewonnen. Das Chloroplatinat desselben wurde analysiert.

0,2284 g Platinsalz gaben 0,0722 g Pt = 31,61% Pt.

Auch aus den oberirdischen Teilen von Topinamburpflanzen konnte Cholin als Aurat gewonnen werden.

0,1510 g Goldsalz gaben 0,0670 g Au = 44,40% Au. Für Cholinchloraurat $C_5H_{14}ONCl \cdot AuCl_3$ berechnet 44,50% Au.

3. Schwarzwurzeln (*Scorzonera hispanica*).

Aus 20 kg Schwarzwurzeln wurden nur ganz geringe Mengen Alloxurbasen erhalten. Histidin wurde durch Reaktionen nachgewiesen, konnte aber nicht in reiner Form isoliert werden. Arginin wurde dagegen in ansehnlicher Menge erhalten. Je 10 kg Schwarzwurzeln lieferten 3,6 g rohes Argininnitrat; das daraus dargestellte Kupfersalz schmolz bei 112°. Die «Lysinfraktion» enthielt neben einer sehr kleinen Menge Trigonellin,²⁾ Cholin.

0,2319 g Cholinplatinat gaben 0,0736 g Pt = 31,74% Pt.

4. Zichorie (*Cichoryum intybus*).

Aus 10 kg Zichorienwurzeln wurde 0,76 g Argininnitrat erhalten; das Vorhandensein von Alloxurbasen konnte nach-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 65, S. 293 (1910).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 265 (1912).

gewiesen werden. In der «Lysinfraktion» wurde neben ca. 0,01 g eines salzsauren Salzes, welches mit den Alkaloidfällungsmitteln Niederschläge gab, salzsaures Cholin nachgewiesen. Es wurde in das Chloraurat übergeführt.

0,1981 g Cholinaurat gaben 0,0884 g Au = 44,61 % Au.

Später wurden auch Zychorienblätter untersucht; auch hier konnte in der «Lysinfraktion» nur Cholin nachgewiesen werden.

5. Dahlienknollen (*Dahlia variabilis*).

Aus 16 kg Knollen wurden kleine Mengen von Alloxurbasen und Arginin gewonnen. Die «Lysinfraktion» enthielt eine sehr kleine Menge Trigonellin¹⁾ und etwas Cholin, welches durch Reaktionen nachgewiesen wurde.

Umbelliferae.

6. Möhren (*Daucus carota*).

Aus 30 kg Möhren konnte eine kleine Menge Alloxurbasen, aber kein Arginin gewonnen werden. Die Quecksilbersalze der «Lysinfraktion» lieferten keine Betaine, sondern nur Cholin. Dieses wurde in das Platindoppelsalz übergeführt.

0,4837 g Platinsalz gaben 0,1533 g Pt = 31,69 % Pt.

7. Sellerie (*Apium graveolens*).

Aus 10 kg Knollen konnten Alloxurbasen gewonnen werden; Arginin war nicht nachzuweisen. Die am schwersten in Wasser löslichen Quecksilberdoppelsalze der «Lysinfraktion» lieferten Cholin, welches als Platinat analysiert wurde.

0,2229 g Platinsalz gaben 0,0706 g Pt = 31,68 % Pt.

Aus den leichter löslichen Anteilen der Quecksilberdoppelsalze wurde neben Cholin noch eine andere Verbindung in sehr kleiner Menge erhalten. Ihr Platinat war in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und konnte dadurch vom Cholin getrennt werden. Das aus dem Platinsalz wiedergewonnene salzsaure Salz krystallisierte in langen nicht zerfließlichen Nadeln. Dieses salzsaure Salz gab mit Phosphorwolframsäure, Phos-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 265 (1912).

phormolybdänsäure, Wismutjodidjodkalium und Kaliumquecksilberjodid Fällungen. Ein Überschuß des letzteren löste die entstandene Fällung wieder auf; beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab schieden sich dann kleine gelbe Krystalle aus, eine Reaktion, die auch die Betaine geben. (Briegers Reaktion.)

Aus jungen Pflanzen und Knollen der Sellerie, die später untersucht wurden, konnte ebenfalls Cholin in Form des schön ausgebildeten Platinats gewonnen werden.

0,2278 g des Platinsalzes aus jungen Pflanzen gaben 0,0721 g Pt = 31,65% Pt.

0,2139 g Platinsalz aus Knollen gaben 0,0677 g Pt = 31,65% Pt.

Labiatae.

8. Wiesensalbei (*Salvia pratensis*).

Aus 800 g Trockensubstanz der oberirdischen Teile wurde kein Betain, dagegen etwa 1 g Cholinplatinat gewonnen.

0,2154 g Platinsalz gaben 0,0683 g Pt = 31,71% Pt.

9. Waldstachys (*Stachys silvatica*).

Aus 1½ kg Trockensubstanz der oberirdischen Teile junger Pflanzen wurden Alloxurbasen, aber kein Arginin erhalten. Die «Lysinfraktion» enthielt neben Betainen¹⁾ Cholin. Das in schönen großen Krystallen erhaltene Cholinplatinat gab:

0,2419 g Platinsalz gaben 0,0764 g Pt = 31,58% Pt.

10. *Betonica officinalis*.

Bei der Verarbeitung von 4 kg *Herba betonicae* gelangten wir nach der Behandlung der schließlich restierenden Chloride nach der von Staněk gegebenen Vorschrift noch nicht zu reinem Cholin. Es schien zunächst, als ob hier eine Base von der Zusammensetzung eines Homocholins vorläge. Es ließ sich aber zeigen, daß es sich tatsächlich um ein Gemisch von Cholin und Stachydrin handle.²⁾

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 271 (1912).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 271 (1912).

Wir haben bei allen Untersuchungen auf das eventuelle Vorkommen von, dem Cholin homologen, Basen geachtet. In mehreren Fällen schien es, als ob eine derartige Verbindung vorliegen würde. Stets aber zeigte die nähere Untersuchung, daß es sich um mehr oder weniger verunreinigtes Cholin handelte.

Pedaliaceae.

11. Sesamkuchen (*Sesamum indicum*).

Die «Lysinfraktion» enthielt keine Betaine. Die Cholinfraktion schien eine vom Cholin verschiedene Base einzuschließen. Es handelte sich aber nur um ein durch andere Verbindungen verunreinigtes Cholin. Das über das Platinat gewonnene Aurat erwies sich nach den Identitätsreaktionen und der Analyse als Cholinaurat.

1. 0,4355 g Aurat gaben 0,1929 g Au = 44,30% Au.
 2. 0,2185 g Aurat gaben 0,0976 g Au = 44,70% Au.
 3. 0,2828 g Aurat gaben 0,1256 g Au = 44,42% Au.
-