

Weitere Beiträge zur Kenntnis einfacher Pflanzenbasen.

Von
Georg Trier.

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

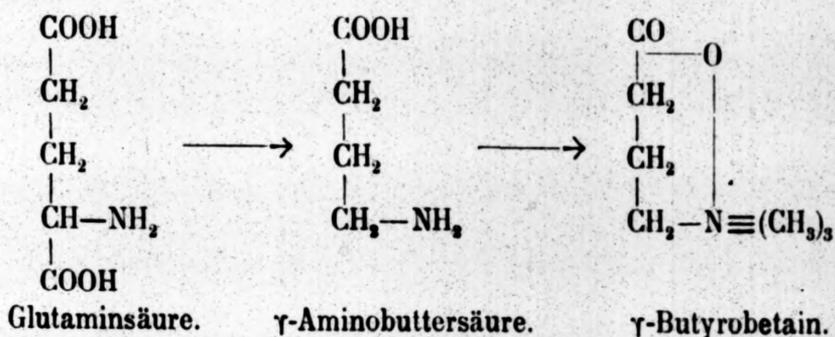
(Der Redaktion zugegangen am 8. Mai 1913.)

Bis zum Jahre 1909 waren nur zwei Pflanzenbetaine näher bekannt gewesen, das bereits im Jahre 1863 entdeckte Betain (N-Trimethylammoniumessigsäure) und das im Jahre 1885 aufgefundene Trigonellin. Seitdem wir vor vier Jahren mit der näheren Untersuchung des Stachydrins die Arbeiten über die in den Pflanzen auftretenden Betaine aufgenommen hatten, ist die Zahl dieser Verbindungen um eine Reihe neuer Glieder vermehrt worden.¹⁾ Bei diesen Untersuchungen trat es immer deutlicher zutage, daß die Pflanzenbetaine als einfachste Alkaloide zu betrachten sind, deren natürliche Entstehung durch eine vollständige Methylierung der die Eiweißstoffe aufbauenden Aminosäuren zu denken ist. Eine indirekte Bekräftigung erfuhr diese Anschauung dadurch, daß die Existenz einer, als betainartige Verbindung beschriebenen Base, des Chrysanthemins, deren recht komplizierte Konstitutionsformel keine Beziehung zu Eiweißspaltungsprodukten erkennen ließ, in Frage gestellt

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung gibt meine vor einigen Monaten erschienene Schrift: Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. Berlin 1912. Gebrüder Bornträger. Auf diese Schrift wird noch öfters zu verweisen sein. Die neuesten Ergebnisse der Betainforschung siehe bei Engeland und Kutscher (Zentralblatt f. Physiol., Bd. 26, S. 569, 1912); Barger und Ewins (Biochem. Journ., Bd. 7, Nr. 2, 1913) [Herzynin]; D. Ackermann (Zeitschrift f. Biol., Bd. 59, S. 433, 1912) [Myokynin]; A. Küng und G. Trier (Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 209, 1913); A. Küng (Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 217, 1913); [Betonin und Turicin].

worden ist, da bei einer Untersuchung des sogenannten ‚dalmatinischen Insektenpulvers‘ an Stelle des Chrysanthemins ein Gemisch von Basen erhalten wurde, aus welchem Cholin und Stachydrin isoliert werden konnten.¹⁾

Vor der Auffindung der Konstitution des Stachydrins war dieser nahe Zusammenhang zwischen den Aminosäuren der Eiweißstoffe und den Betainen nicht zu erkennen gewesen, denn das Trigonellin zeigte diese Beziehung zu den Spaltungsprodukten der Proteine nicht und für das Betain par excellence, das Glykokollbetain, wie es zweckmäßig zu bezeichnen ist, stand eine andere Beziehung im Vordergrund. Als Oxydationsprodukt des Cholins war seine Entstehung und Bedeutung hinlänglich erklärt, umsomehr als es von vielen als Spaltungsprodukt von Lecithinen, gleich dem Cholin, betrachtet wurde. Auch die dem Tierkörper eigentümlichen Betaine zeigten dieses einfachste Verhältnis zu Eiweißbausteinen nicht. Nach den Untersuchungen von Takeda,²⁾ Ackermann, Engeland und Kutscher³⁾ entstehen diese (γ -Butyrobetain, Carnitin) aus der Glutaminsäure, welche zunächst zu γ -Aminobuttersäure abgebaut wird. Eine ähnliche Abstammung wie die genannten Betaine könnte auch das von Kutscher und Ackermann⁴⁾ aus Krabbenextrakt isolierte Methylpyridinammoniumhydroxyd besitzen:



¹⁾ K. Yoshimura und G. Trier, Diese Zeitschrift, Bd. 77, S. 290 (1912).

²⁾ Takeda, Pflügers Archiv, Bd. 133, S. 365 (1910).

³⁾ Ackermann u. Kutscher, Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 265 (1910).
Ackermann, Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 273 (1910).

Engeland u. Kutscher, Diese Zeitschrift, Bd. 69, S. 282 (1910).

⁴⁾ Kutscher und Ackermann, Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel, Bd. 14, S. 687 (1907).

betain in einem Präparat von Lecithin aus Hafersamen,¹⁾ konnte, wie im folgenden gezeigt werden wird, eine genügende Erklärung finden.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß bei der Hydrolyse von Leguminosensamenlecithin (*Phaseolus vulgaris*)²⁾ und Eilecithin³⁾ eine Base auftritt, die als Aminoäthylalkohol erkannt wurde, sollte geprüft werden, ob die gleiche Base, die wir der Einfachheit halber als Colamin bezeichneten,⁴⁾ auch am Aufbau der Phosphatide von Cerealiensamen beteiligt sei, da nach den Untersuchungen von E. Winterstein und seinen Mitarbeitern sich diese Phosphatide von jenen der Leguminosensamen unterscheiden sollten. Auf Vorschlag von Herrn Prof. E. Schulze wählte ich hierzu Hafersamen. Da kurz vorher E. Schulze und U. Pfenninger¹⁾ bei der Spaltung eines Präparats von Lecithin aus Hafersamen eine kleine Menge Glykokollbetain erhalten hatten, unsere übrigen Beobachtungen aber gegen eine Beteiligung der Betaine am Aufbau von komplexen Pflanzenstoffen sprachen,⁵⁾ so sollte am gleichen Material der Befund einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden. Gleichzeitig sollten die widersprechenden Angaben über die in Hafersamen auftretenden Basen womöglich berichtigt werden.

In den von mir untersuchten Extrakten aus Hafersamen ließen sich Cholin und Betain in freier Form nachweisen. Dagegen wurde kein Betain, wohl aber Colamin in dem aus den Samen gewonnenen Phosphatid isoliert. Der frühere Befund einer kleinen Menge Glykokollbetain wurde dahin gedeutet, daß im Falle der Hafersamen eine Abtrennung der nicht den Phosphatiden angehörigen Verbindungen durch die schleimige Beschaffenheit der Extrakte erschwert ist und das bezügliche Präparat daher wahrscheinlich von den letzten Resten wasserlöslicher, adsorbierter Stoffe nicht befreit worden sein dürfte.

Für die Identifizierung des Betains aus Hafersamen leistete

¹⁾ E. Schulze und U. Pfenninger, Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 174 (1911).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 73, S. 383 (1911).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 496 (1912).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 80, S. 409 (1912).

⁵⁾ E. Schulze und G. Trier, Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 285 (1912).

das Platinat gute Dienste. Im allgemeinen eignen sich die Platinate der Betaine weniger gut für deren Erkennung. Die Art und Weise, wie die Formen der Platinsalze des Glykokollbetains ineinander übergehen, scheint mir indessen so charakteristisch zu sein, daß ich dieses Verhalten des Platinats zur Identifizierung des Betains empfehlen möchte. Weitere Angaben beziehen sich auf die Platinate, die ich von Trigonellin verschiedener Abstammung erhielt.

Um das Verhalten des Colamins gegenüber verschiedenen Reagentien, zwecks Bestimmung seiner Menge in den Lecithinen, sowie zur Verbesserung der Isolierungsmethode kennen zu lernen, wurden synthetische Präparate desselben im Apparate nach Herzig-Meyer und nach van Slyke untersucht, ferner die Fällbarkeit durch die bei der Aufarbeitung von Lecithinhydrolysaten benutzten Alkaloidfällungsmittel geprüft.

Mit den Fragen über die Entstehung und Bedeutung der Pflanzenbetaine stand im Zusammenhang die Konstitutionsermittlung jener Basen, die das Arecolin in den Arecanüssen begleiten. Einmal war zu hoffen, in dem Arecain ein weiteres Pflanzenbetain sicherstellen zu können, zum andern schien sich hier eine Möglichkeit zu öffnen, um auf die Art der Entstehung einfacher Pyridinbasen einiges Licht zu werfen. Die Anschauungen über die Konstitution der Basen Arecain und Guvacin und damit auch jene über die Art der Entstehung dieser Basen und des Trigonellins werden durch meine Beobachtungen über die Eigenschaften des dem Guvacin von Jahns¹⁾ entsprechenden Präparats unterstützt. Leider war die Menge, die ich bis jetzt von diesem Präparate gewinnen konnte, so gering, daß ich mich vorläufig mit einigen wenigen tatsächlichen Feststellungen begnügen mußte.

1. Nachweis von Betain (Glykokollbetain) und Cholin im alkoholischen Extrakt von Hafergries.

Nach den Angaben von A. Sanson²⁾ soll der Hafer eine alkaloidartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{56}H_{21}NO_{18}$

¹⁾ E. Jahns, Archiv d. Pharm., Bd. 229, S. 669 (1891).

²⁾ Compt. rend., Bd. 96, I, S. 75 (1883).

enthalten, welcher die eigenartige, anregende Wirkung des Hafers auf die Nerven der Pferde zukomme. Dieses, als Avenin bezeichnete Alkaloid wird als nichtkrystallisierte, feinkörnige, dunkelbraune, in Alkohol leicht lösliche Substanz beschrieben. Bei einer Nachprüfung der Angaben Sansons erhielt E. Wrampelmeyer¹⁾ bei Verwendung von nur 1 kg Hafer überhaupt keine Basen, d. h. seine Extrakte gaben mit den sogenannten Alkaloidfällungsmitteln keine Fällungen. E. Schulze²⁾ wies dann mittels seiner Methode nach, daß man zwar schon in 1 kg Hafer basische Verbindungen nachweisen könne, doch waren die erhaltenen Mengen gering. Selbst aus 25 kg Hafermehl wurden nur so geringe Ausbeuten erzielt, daß die isolierten Verbindungen nicht analysiert werden konnten. Indessen durfte angenommen werden, daß der in Alkohol lösliche Teil der erhaltenen salzsauren Salze «nach den Reaktionen und nach dem Aussehen des Platindoppelsalzes» salzsaures Cholin war. Der unlösliche Anteil der salzsauren Salze wurde nach dem Aussehen und nach den Schmelzpunkten der beiden Chloraurate als Trigonellinchlorhydrat erkannt.

In einer neueren Arbeit hat St. Weiser³⁾ das Avenin ebenfalls nicht aufzufinden vermocht, aber darauf aufmerksam gemacht, daß nicht genügend gereinigter Hafer Verunreinigungen mit anderen, alkaloidführenden Körnern enthalten könne, und daß durch diesen Hinweis der Befund Sansons doch verständlich gemacht werden könnte.

Eine als «Avenin» bezeichnete Substanz findet sich auch heute noch im Handel. Es handelt sich offenbar um ein Eiweißpräparat aus Hafer. Die neuere wissenschaftliche Literatur über die Eiweißstoffe des Hafers gebraucht diesen Namen nicht mehr.

Das Betain $C_5H_{11}NO_2$ ist in einer Reihe von Gramineensamen nachgewiesen worden. Zuerst von E. Schulze⁴⁾ und

¹⁾ Landwirtsch. Versuchsstation, Bd. 36, S. 299 (1889).

²⁾ Landwirtsch. Versuchsstation, Bd. 46, S. 47 (1896).

³⁾ St. Weiser, Pflügers Archiv, Bd. 98, S. 623 (1903).

⁴⁾ Landwirtsch. Versuchsstation, Bd. 46, S. 23 (1896). — E. Schulze und Frankfurt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 22, S. 1827 (1889). — E. Schulze und Castoro, Diese Zeitschrift, Bd. 41, S. 468.

seinen Mitarbeitern in den ruhenden Keimen und den Keimlingen von Weizen und Gerste. Dann fand es Vl. Staněk¹⁾ im Korn und gab quantitative Methoden an zu seiner Bestimmung in Roggen-, Weizen-, Haferkörnern und anderen Objekten. In späteren Abhandlungen²⁾ gibt Vl. Staněk indessen ausdrücklich an, zwar in Roggen, Gerste und Weizen, nicht aber im Hafer das Betain aufgefunden zu haben. «Auffällig ist die Abwesenheit von Betain in der Erbse», schreibt Staněk, «wo es durch das Trigonellin ersetzt ist, und im Hafer, wo in der Betainfraktion eine geringe Menge des Chlorhydrates einer Base enthalten war, deren nähere Bestimmung mir bis jetzt nicht gelungen ist. Vielleicht ist dies ebenfalls Trigonellin.»

Schließlich ist hier noch der Befund von E. Schulze und U. Pfenninger³⁾ anzureihen, die Betain bei der Hydrolyse eines Phosphatids aus Hafermehl erhielten.

Für meine Untersuchungen verwendete ich zunächst die Waschwässer von der Lecithingewinnung aus 12 kg feinem Hafergries.

Der zuvor entfettete Hafergries war mit 95%igem Alkohol bei 50–60° extrahiert worden, dann der alkoholische Extrakt mit Petroläther (in einem kleineren Teil mit Äthyläther) aufgenommen und in Scheidetrichtern unter Zusatz von Kochsalz wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt worden. Die so erhaltenen Waschwässer wurden vereinigt, dann auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, später stärker eingeengt, von ausgeschiedenem Kochsalz und anderen Ausscheidungen abfiltriert. Die Lösung wurde dann mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, ganz eingeengt, mit Alkohol extrahiert und durch mehrfache Wiederholung der Extraktion möglichst von unorganischen Salzen befreit. Dann wurde die wässrige Lösung mit Tierkohle gekocht, hierauf mit Bleiessig gereinigt

¹⁾ Vl. Staněk, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, 1906/1907, S. 316.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 48, S. 334 (1906). — Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. 34, S. 297 (1910).

³⁾ E. Schulze und U. Pfenninger, Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 174 (1911).

und das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt. Weiter wurde die Lösung nach dem für die Aufteilung der Basenfraktionen in Pflanzenextrakten und Eiweißhydrolysen ausgearbeiteten Verfahren behandelt. Die Fällungen mit Silbernitrat und Silbernitrat und Baryt waren gering und wurden nicht untersucht. Nach der zweiten Fällung mit Phosphorwolframsäure wurde eine Basenlösung erhalten, die durch 0,1275 g HCl neutralisiert wurde, was einer Menge von 0,488 g Cholinchlorhydrat entspricht. (Kali konnte nur in Spuren zugegen sein.) Es wurde dann überschüssige Salzsäure zugesetzt und über Natron im Exsikkator krystallisieren gelassen. Es schieden sich schön ausgebildete Krystalle aus. Durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig absolutem Alkohol wurden Cholin und Betain so gut als möglich von einander getrennt. Es wurden etwa 0,5 g salzsaures Cholin und 0,4 g salzsaures Betain erhalten.

Das Betain wurde als Pikrat und als Chloraurat identifiziert. Das Pikrat schmolz bei 181°. Das Chloraurat krystallisierte in stark glänzenden Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 240° unter Zersetzung schmolzen.

1. Krystallisation: 0,1547 g Goldsalz gaben 0,0667 g Au = **43,12%** Au.

Für Betainchloraurat $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ berechnet sich **43,14%** Au.

Aus der Mutterlauge wurde eine 2. Krystallisation erhalten:

0,1038 g gaben 0,0444 g Au = **42,77%** Au.

Aus der Cholinfraktion wurde ebenfalls das Goldsalz dargestellt.

0,3232 g Goldsalz gaben 0,1432 g Au = **44,31%** Au.

Für Cholinchloraurat $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$ berechnet sich **44,50%** Au.

Der Zersetzungspunkt des Chloraurats lag bei sehr schnellem Erhitzen bei 267°.

Aus der Mutterlauge gab eine 2. Krystallisation:

0,1965 g Goldsalz gab 0,0875 g Au = **44,53%** Au.

Obwohl kaum ein Zweifel auftauchen konnte, daß es sich tatsächlich um Betain (Glykokollbetain) handele, habe ich

meinen Befund doch noch weiter zu stützen gesucht und verarbeitete daher auch die ersten Waschwässer aus der Lecithingewinnung von 10 kg Hafergries, die, ohne vorhergehende Entfettung, mit Alkohol bei gelinder Wärme extrahiert worden waren.

Die Verarbeitung dieser Waschwässer war, entsprechend der größeren Reinheit des alkoholischen Extraktes, viel einfacher als im ersten Falle. Sie wurden wiederholt ausgeäthert, dann stark eingeengt, filtriert, auf 250 ccm gebracht, mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung 5% davon enthielt, dann mit einer nach der Vorschrift von Kraut¹⁾ bereiteten Lösung von Natriumwismutjodid gefällt. Die ursprünglich sehr geringe Fällung vermehrte sich nach fast dreiwöchentlichem Stehenlassen. Der Niederschlag wurde nach Auswaschen mit 5%iger Schwefelsäure mit Bleicarbonat zersetzt, filtriert, das Filtrat mit Silberoxyd völlig von Jod befreit, dann mit Schwefelwasserstoff der letzte Rest der Schwermetalle entfernt. Dann wurde eingedunstet und unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure im Exsikkator krystallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle hatten ein ähnliches Aussehen wie jene der ersten Darstellung. Die vollständig getrockneten Salze wurden mit absolutem Alkohol in 2 Fraktionen getrennt. Die Ausbeute an salzsaurem Betain betrug nur etwa die Hälfte jener der ersten Darstellung. Daran mag die unvollkommene Extraktion des Rohmaterials schuld sein; es ist aber zu bemerken, daß wir auch bei anderem Material unter Verwendung von Krauts Lösung geringere Ausbeuten erhielten, als bei Verwendung von Phosphorwolframsäure.

Das salzsaure Betain wurde in der Wärme in Alkohol aufgenommen, mit alkoholischer Platinlösung ausgefällt und die mit Alkohol ausgewaschene Fällung aus Wasser umkrystallisiert. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten feine Nadeln, die nach einigem Stehen sich in rhombenförmige Täfelchen umwandelten. Diese Krystalle verwitterten an der Luft. Sie enthalten 4 Moleküle Krystallwasser.

¹⁾ Kraut, Annalen d. Chemie, Bd. 210, S. 310 (1882). — Die Krautsche Vorschrift bezieht sich auf das Kaliumsalz.

0,1186 g Platinsalz verloren bei 100° 0,0127 g H₂O.
 0,1054 g Platinsalz bei 100° getrocknet gaben 0,0321 g Pt.
 Für Betainchloroplatinat (C₅H₁₁NO₂ · HCl)₂PtCl₄(+ 4 H₂O).

| Berechnet : | Gefunden : |
|-------------------------|-------------------------|
| 10,07% H ₂ O | 10,71% H ₂ O |
| 30,28% Pt | 30,45% Pt. |

2. Bemerkungen über die Chloroplatinate von Betain und Trigonellin.

Für die sichere Erkennung kleiner Betainmengen fehlt es an genügend zuverlässigen Reaktionen. Diese wären umsomehr erwünscht, als es nicht ausgeschlossen ist, daß isomere und sehr ähnliche Basen in der Natur vorkommen. Man kann zum Nachweis des Betains auch das Platinat heranziehen, wie es im eben beschriebenen Falle geschehen ist.

Die «Betaine» Trigonellin, Stachydrin und Betain geben Platinate mit wechselndem Wassergehalt. Beim Stachydrin beschrieben wir drei Platinsalze, von denen eines 2, ein anderes 4 Moleküle Wasser enthielt. Für das Trigonellin aus Bockshornsamen gab Jahns¹⁾ an, daß sein Chloroplatinat wasserfrei krystallisiere. Hantzsch²⁾ erhielt aus synthetischem Material Trigonellinchloroplatinate ohne und mit einem Molekül Krystallwasser. E. Schulze und Frankfurt³⁾ erhielten aus natürlichem Trigonellin Platinsalze mit 4 Molekülen Wasser. Wie weiter unten ausgeführt werden wird, erhielt ich mehrere Male Trigonellinplatinsalze mit einem Molekül Krystallwasser.

Das Chloroplatinat des Betains enthält nach Liebreich⁴⁾ und Willstätter⁵⁾ 4 Moleküle, nach Jahns⁶⁾ 3 Moleküle Wasser, außerdem werden Salze ohne Krystallwasser und mit einem Molekül Wasser beschrieben.⁷⁾

¹⁾ E. Jahns, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 18, S. 2518 (1885).

²⁾ Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 19, S. 31 (1886).

³⁾ E. Schulze und Frankfurt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 27, S. 769 (1894).

⁴⁾ O. Liebreich, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 3, S. 162 (1870).

⁵⁾ R. Willstätter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 35, S. 598 (1902).

⁶⁾ E. Jahns, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 26, S. 1495 (1893).

⁷⁾ Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., I, S. 1187.

Ich habe über das Verhalten des Betainchloroplatinats die folgenden Beobachtungen gemacht. (Es wurden stets die aus der Fällung in alkoholischer Lösung erhaltenen Salze aus Wasser umkrystallisiert):

Aus Topinamburknollen wurde ein Platinat erhalten, das in rhombischen Täfelchen krystallisierte und an der Luft alles Krystallwasser abgab. Eine andere Fraktion gab zunächst gut ausgebildete, nahezu 1 cm lange wasserfreie Nadeln. Mit der Mutterlauge zusammengebracht, verwandelten sie sich bald in die charakteristischen vierseitigen Tafeln. Nach mehrfacher Umkrystallisation wurden stets wieder diese Krystalle erhalten.

0,0504 g Platinsalz verloren auf einem Deckgläschen bei 100° getrocknet 0,0505 g H₂O = 10,02% H₂O.

Ein Betainchlorhydrat aus Malzkeinem gab ein Platinsalz, welches nach einwöchentlichem Stehen sich spontan in das charakteristische Platinat mit 4 Molekülen Wasser umwandelte.

0,1528 g Platinsalz verloren beim Stehen an der Luft nach und nach (innerhalb 12 Tagen):

0,01535 g H₂O = 10,05% H₂O.

Das Platinsalz des Betains mit 4 H₂O enthält 10,07% H₂O. — Auch die Mutterlauge von diesen Krystallen gab eine Krystallisation, die die gleiche Umwandlung in die verwitternden rhombenförmigen Täfelchen zeigte.

Da die beschriebenen Reaktionen (Umwandlung des Platinsalzes in der Mutterlauge, Krystallgestalt und Wassergehalt des Umwandlungsproduktes) für das Betain charakteristisch sein dürften¹⁾ und sich ohne Substanzverlust ausführen lassen, können sie zur Identifizierung des Betains, insbesondere bei Materialmangel, mit herangezogen werden.

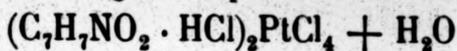
¹⁾ Stachydrin, Guvacin und Trigonellin, wie die dem Betain isomere Dimethyl- α -Aminopropionsäure, die ebenfalls Platinate mit 4 Molekülen Krystallwasser liefern, sind untereinander und vom Glykokollbetain leicht zu unterscheiden, denn von diesen Verbindungen gibt nur das Stachydrin Pyrrolreaktion, nur das Guvacin entfärbt schwefelsaure Permanganatlösung, nur das Trigonellin gibt beim Erhitzen Pyridingeruch, nur die Dimethyl- α -Aminopropionsäure vermag Kupferhydroxyd mit blauer Farbe aufzulösen.

Es wäre noch die Frage zu untersuchen, ob die Platinsalze mit geringerem Wassergehalt nicht Gemische des wasserfreien Salzes und der stabilsten Form darstellen.

Die Versuche mit dem Platinsalz des Trigonellins wurden mit Präparaten ausgeführt, die aus Hanfkuchen erhalten worden waren. Diese und obige Präparate verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. E. Schulze.

| | | | | | | | |
|----------|------------|-------|----------|------------------|---|--------|-------------------|
| 0,1745 g | Platinsalz | gaben | 0,0049 g | H ₂ O | = | 2,81 % | H ₂ O. |
| 0,0842 | » | » | 0,0023 | » | = | 2,73 % | » |
| 0,2514 | » | » | 0,0065 | » | = | 2,48 % | » |
| 0,2169 | » | » | 0,0054 | » | = | 2,50 % | » |

Im Mittel wurden also 2,63% H₂O gefunden, während die Theorie für ein Trigonellinplatinat der Formel



2,57% H₂O verlangt.

Dieses eine Molekül Krystallwasser wird weder an der Luft noch im Exsikkator über Schwefelsäure, sondern erst beim Trocknen bei erhöhter Temperatur abgegeben. Ein Trigonellinplatinat aus den Knollen von *Dahlia variabilis* erwies sich als wasserfrei.

3. Verhalten von Aminoäthylalkohol (Colamin) gegen Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur, gegen salpetrige Säure und gegen Alkaloidfällungsmittel.

Bei den Methoden zur Bestimmung von Cholin und Cholinverbindungen (Lecithin usw.) vermittelt des Herzig-Meyerschen Verfahrens¹⁾ ist auf eine mögliche Fehlerquelle²⁾ keine Rücksicht genommen worden. Es wurde nicht berücksichtigt, daß auch die Oxyäthylgruppe zur Bildung von Silberjodid beitragen könnte.

Dies kann tatsächlich angenommen werden, wie aus Versuchen, die ich mit Aminoäthylalkoholchlorhydrat angestellt

¹⁾ W. Koch, Amer. Journ. of Physiol., Bd. 11, S. 333 (1904). — Diese Zeitschrift, Bd. 36, S. 134 (1902). — Bd. 37, S. 181 (1902). — Tosaku Kinoshita, Archiv f. d. ges. Physiol., Bd. 132, S. 607 (1910).

²⁾ Über andere Fehlerquellen bei Verwendung dieser Methode bei Phosphatidanalysen siehe meine Schrift: „Über einfache Pflanzenbasen usw.“, S. 99.

habe, zu ersehen ist. Während in blinden Versuchen kein Jodsilber ausgeschieden wurde, gab salzsaurer Aminoäthylalkohol nicht unbeträchtliche Ausscheidungen von AgJ unter den Bedingungen des N-Methylbestimmungsverfahrens. Auf «Methyl» berechnet ergaben sich mehrere Prozente. Konstante Werte habe ich vorläufig nicht erhalten. Die verwendeten Präparate konnten nach Art der Darstellung keine Methylverbindungen und höchstens ganz geringe Verunreinigungen durch das sekundäre Diäthanolimin enthalten (siehe unten).

Zur quantitativen Bestimmung der in lecithinartigen Präparaten vorkommenden Aminoäthylalkoholmenge benützte ich die Reaktion des Aminoalkohols mit salpetriger Säure. Es war zunächst zu prüfen, wie sich die reine Verbindung gegen dieses Reagens verhielt. Zur Bestimmung diente der von van Slyke¹⁾ angegebene Apparat, der zur Analyse der aliphatischen Aminogruppen in der Eiweißchemie, in der Chemie des Harns und der Enzyme jetzt vielfach verwendet wird. Für die Analyse von «Lecithinen» ist die Methode hier zum ersten Male herangezogen worden. Der Aminoalkohol reagiert quantitativ mit salpetriger Säure. Zur Verwendung kamen scharf getrocknete Präparate von synthetischem salzsauren Salz. Die Analysen I und II stammen von mehrfach fraktioniertem Aminoalkohol; die Analysen III und IV aus Präparaten, die wahrscheinlich noch kleine Mengen Diäthanolbase aus der Darstellung enthielten.

I. 0,09856 g gaben 26,8 ccm N bei 21° und 726 mm entsprechend **14,70%** Aminostickstoff.

II. 0,0700 g gaben 18,8 ccm N bei 21° und 726 mm entsprechend **14,52%** Aminostickstoff.

III. 0,1492 g gaben 36,7 ccm N bei 17° und 721 mm entsprechend **13,47%** Aminostickstoff.

IV. 0,0970 g gaben 24,4 ccm N bei 18° und 729 mm entsprechend **13,85%** Aminostickstoff.

Im Mittel wurden **14,14%** N gefunden, während sich für Aminoäthylalkoholchlorhydrat, C_2H_5ONCl , **14,36%** N berechnen.

¹⁾ D. van Slyke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 43, S. 3170 (1910). — Bd. 44, S. 1684 (1911).

Cholin gibt mit salpetriger Säure keine Stickstoffentwicklung. Die Methode ist aber so empfindlich, daß auch sehr kleine Beimengungen von Amin leicht bestimmt werden können. Gut getrocknete Präparate von salzsaurem Cholin aus Phaseoluslecithin, die sich nach den gebräuchlichen Analysen als rein erwiesen, enthielten offenbar noch kleine Mengen von Aminoalkohol, der bei der Fällung mit Quecksilberchlorid nicht vollkommen beseitigt worden sein dürfte.

1. 0,2824 g salzsaures Cholin gaben 1,1 ccm N bei 18° und 714 mm entsprechend 0,21% N.

2. 0,2785 g salzsaures Cholin gaben 0,09 ccm N bei 16° und 724 mm entsprechend 0,18% N.

Danach kann man schließen, daß die Präparate 1,2—1,5% Aminoalkoholchlorhydrat einschlossen, Mengen, die durch andere Methoden kaum nachzuweisen wären. Ähnliche Resultate wurden auch bei Cholinfraktionen aus anderen Lecithinen erhalten. Es wird in Zukunft darauf zu dringen sein, daß bei Versuchen zur quantitativen Ermittlung des Cholingehalts das isolierte Salz durch diese empfindliche Reaktion auf seine Reinheit geprüft werde.

Das von Wurtz¹⁾ und Knorr²⁾ beschriebene Chloroplatinat des Aminoalkohols soll nach Chancel³⁾ mit einem Molekül Krystallwasser krystallisieren. Bei der Fällung in konzentrierter alkoholischer Lösung mit alkoholischer Platinlösung erhielt ich rötlichgelbe Blättchen, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und zweitägigem Stehen über Schwefelsäure einen Platinwert bei der Verbrennung gaben, der für ein wasserfreies Salz spricht.

0,2347 g Platinsalz gaben 0,0855 g Pt = 36,43% Pt. Für Aminoäthylalkoholchloroplatinat $C_2H_7NO \cdot (HCl)_2PtCl_4$ berechnet: 36,66% Pt.

Die Reinheit der synthetischen Präparate zeigte sich auch darin, daß eine Probe, in das Pikrat übergeführt, bis in die letzten Fraktionen Pikrate lieferte, die den von Gabriel⁴⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 159° gaben.

¹⁾ Wurtz, Annalen d. Chem., Bd. 121, S. 226.

²⁾ Knorr, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 913 (1897).

³⁾ Chancel, Compt. rend. de l'Acad., Bd. 128, S. 313 (1899).

⁴⁾ Gabriel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 21, S. 570 (1888).

Zum Unterschied von Cholin wird salzsaurer Aminoäthylalkohol von Krautscher Kaliumwismutjodidlösung und von alkoholischer, sowie wässriger Sublimatlösung nicht gefällt. Von Interesse ist die Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure, da dieses Reagens für die Analyse der basischen Bestandteile von Eiweißstoffen usw. in allgemeiner Verwendung steht. Nach meinen Erfahrungen bei der Isolierung des Aminoalkohols aus Lecithinen war anzunehmen, daß die Fällung eine recht unvollkommene sein dürfte. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Schon 1%ige Lösungen des salzsauren Salzes werden sehr unvollkommen gefällt; 0,5%ige Lösungen geben nur sehr sehr geringe Niederschläge; 0,25%ige und selbst 0,33%ige Lösungen wurden auch nach längerem Stehen nicht einmal mehr getrübt. Die Gegenwart der Salzsäure ist ohne ersichtlichen Einfluß. Die freie Base, in 5%iger Schwefelsäure gelöst, wird noch in 0,3%iger Lösung gefällt, in 0,2%iger Lösung tritt erst nach einigem Stehen eine Trübung auf. Verwendet wurde eine konzentrierte Lösung von im hiesigen Laboratorium dargestellter Phosphorwolframsäure. Die Lecithinhydrolysate, die, wie in späteren Abhandlungen angegeben werden wird, quantitativ auf Stickstoffverbindungen untersucht wurden, enthielten Aminoäthylalkohol in so geringer Konzentration, daß derselbe bei der Behandlung mit Phosphorwolframsäure nicht ausgefällt werden konnte.

Der Aminoäthylalkohol gibt beim Erhitzen keine Rotfärbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspens. Dagegen tritt diese Reaktion nach Vermischen mit Zinkstaub deutlich auf.

4. Über die Nebenbasen des Arecolins.

25 kg von E. Merck in Darmstadt bezogener Arecanüsse wurden in zwei Teilen zu je 12,5 kg auf Alkaloide untersucht.

Die eine Hälfte wurde nach einer Methode, die sich in allen wesentlichen Punkten an die von Jahns¹⁾ gegebene Vorschrift anschloß, verarbeitet. Nach der Entfernung des Arecolins,

¹⁾ E. Jahns, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 21, S. 3404 (1888). — Bd. 23, S. 2972 (1890). — Bd. 24, S. 2615 (1891). — Arch. d. Pharmaz., Bd. 229, S. 669 (1891).

wurden die zurückgebliebenen Basen von Cholin befreit, dann nach Jahns in methylalkoholischer Lösung Salzsäure eingeleitet. Der ungelöst zurückgebliebene Anteil betrug weniger als 1 g und enthielt noch unorganische Salze. Es konnte nur eine sehr kleine Menge Guvacin in Form des bei 198° schmelzenden Aurats isoliert werden.

Die von mir untersuchten Arecanüsse waren also sehr arm an diesen Nebenbasen. Nach der von Jahns gegebenen Darstellungsmethode war das Guvacin eben nur noch nachweisbar.

Nach meinen Erfahrungen ist die Ausbeute an «Betainen» bei Anwendung des Wismutjodidjodalkalis als Fällungsmittel beträchtlich geringer als bei Anwendung von Phosphorwolframsäure. Die Ausbeute an Arcabasen, insbesondere an Guvacin, war auch tatsächlich weit besser, als ich das Verfahren von E. Schulze anwandte (siehe unten). Der Unterschied schien mir groß genug, um einen Versuch auszuführen, aus dem Filtrat der Fällung mit Kaliumwismutjodid noch Basen mittels Phosphorwolframsäure abzuscheiden. Die Aufarbeitung dieses Filtrats, die Abscheidung der Kalisalze und organischen Basen war sehr mühevoll. Schließlich konnte aber tatsächlich etwas Guvacin als Aurat gewonnen werden (Schmelzpunkt 197—198°), dessen Menge dem aus der ersten Fällung (Kaliumwismutjodid) mindestens gleichkam. Die Identifizierung des Guvacins geschah durch Vergleich mit den Präparaten der unten beschriebenen Darstellung und durch eine Goldbestimmung des Aurats:

0,3122 g Aurat gaben 0,1320 g Au = 42,28% Au.

Für Guvacinchloraurat $C_6H_9NO_2 \cdot HClAuCl_3$ berechnet 42,21% Au.

Es zeigte sich, daß salzsaures Guvacin durch Wismutjodidalkali überhaupt nicht gefällt wird. Es ist aber nur die Anwesenheit der Salzsäure, welche diese Fällung verhindert. Ganz ebenso verhält sich z. B. die Nicotinsäure, welche nach meiner Formulierung des Guvacins diesem ganz nahe verwandt wäre. Die Isolierung des Guvacins wird dadurch erleichtert, daß sein salzsaures Salz im Gegensatz zu dem der anderen Basen in Wasser nicht ganz leicht löslich ist. Dadurch unterscheidet es sich auch von den bisher von uns erhaltenen Betainen.

Die andere Hälfte der Arecanüsse (12,5 kg) wurde nach dem Verfahren von E. Schulze¹⁾ verarbeitet, das wir bei den meisten Untersuchungen auf «Betaine» angewendet haben. Es wurde an verschiedenen Stellen versucht, durch Behandeln mit Methyl- und Äthylalkohol Trennungen der Basengemische zu erzielen, doch wurde dabei kein sicheres Resultat gewonnen.

Schließlich wurde die Hauptmenge der nach der 2. Fällung²⁾ mit Phosphorwolframsäure enthaltenen Chloride mit absolutem Alkohol extrahiert. Der in Lösung gegangene Anteil gab nach Überführung in das Quecksilbersalz und entsprechender Reinigung (es wurde über das Goldsalz und das Platinsalz wieder in das Goldsalz zurückgeführt) Cholin. Der Nachweis des Cholins war hier ungleich schwieriger, als er sonst in Pflanzenextrakten bei Anwendung der gleichen Methode zu sein pflegt. Schließlich wurde das Chloraurat des Cholins ganz rein gewonnen.

0,1499 g Aurat gaben 0,0667 g Au = 44,50% Au. Das Cholin ist schon von Jahns (l. c.) nach seiner Methode aus Arecanüssen erhalten worden. Bei meiner Darstellung waren jedenfalls auch andere Basen mit dem Cholin in die alkoholische Lösung gegangen.

Die im Alkohol unlöslichen Chloride (das Arecolin war bei dieser Darstellung größtenteils verseift worden und fand sich hier als Arecaidinchlorhydrat) wurden mit Methylalkohol und Salzsäure verestert. Dabei blieb ein Teil ungelöst, wie es von Jahns angegeben worden ist. Aus dem in Lösung gegangenen Anteil wurden größere Mengen von Arecolin bzw. Arecaidin erhalten. Der ungelöste Anteil wurde nunmehr in äthylalkoholischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Auch jetzt blieb noch ein Teil der salzsauren Salze ungelöst zurück.

Beim Umkrystallisieren dieses Rückstandes aus Wasser schied sich ein schwerer lösliches Chlorid aus. Es wurden nacheinander mehrere Fraktionen dieses Salzes erhalten. Es erwies sich als Guvacinchlorhydrat. Wie vermutet, wurde das

¹⁾ E. Schulze, Diese Zeitschrift, Bd. 60, S. 155 (1909).

²⁾ Die aus der 1. Fällung mit Phosphorwolframsäure erhaltenen Basen gaben in der sogenannten «Argininfraktion» 0,2 g Argininnitrat; das daraus gewonnene Argininkupfernitratschmolz bei 112–114°.

Guvacin also in der Betain-(Lysin-)Fraktion aufgefunden. Die Mutterlaugen enthielten Kaliumchlorid.¹⁾

Untersucht wurde nur das schwerer lösliche Chlorhydrat. Auch nach mehrfacher Umkrystallisation entfärbte es schwefelsaure Permanganatlösung sofort.

Das salzsaure Salz krystallisierte in meist rechteckig begrenzten Blättchen, die beim Erhitzen bis 270° unverändert bleiben, dann sich allmählich dunkel färben und erst bei 315° unter starkem Aufschäumen sich zersetzen. Es wurde stets sehr schnell erhitzt. In kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich, sehr leicht löslich in warmem Wasser. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet es sich auch aus verdünnteren Lösungen aus.

Mit Eisenchlorid gibt weder das salzsaure Salz noch dessen neutralisierte Lösung irgendwelche Färbung.

Die konzentrierte Lösung des Chlorhydrats gibt mit Goldlösung ein in heißem Wasser leicht, weniger leicht in kaltem Wasser lösliches Aurat, welches sich in Prismen ausscheidet. Es schmilzt nicht scharf, je nach Art des Erhitzens zwischen 194—199°.

0,3299 g Aurat gaben 0,1389 g Au = 42,10% Au. Eine 2. Fraktion des Chlorhydrats gab ein Goldsalz, dessen Krystallform und Schmelzpunkt (196—198°) ebenfalls für Guvacin sprach:

0,1383 g Aurat gaben 0,0584 g Au = 42,23% Au. Für Guvacinchloraurat $C_6H_9NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ berechnet 42,21% Au.

Mit Platinchlorid gab das Chlorhydrat ein in sechsseitigen Tafeln krystallisierendes Platinsalz, das je nach Art des Erhitzens nach dem Trocknen zwischen 210—220° unter Zersetzung schmilzt.

Bei 100° getrocknet verlor es 4 Moleküle Krystallwasser: 0,1973 g verloren 0,0201 g H₂O = 10,19% H₂O.

Für Guvacinplatinchlorid $(C_6H_9NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4 H_2O$ berechnet 9,79% H₂O.

¹⁾ Die Arecanüsse enthalten viel Kalisalze, die sich nach dem angegebenen Verfahren hier hätten anhäufen können. Es war hier aber nur eine kleine Menge vorhanden, da der größte Teil derselben während der Aufarbeitung entfernt werden konnte.

Nach diesen Ermittlungen kann wohl kein Zweifel sein, daß hier das von Jahns beschriebene Guvacin vorlag. Eine andere Frage ist es, ob die als Guvacin bezeichnete Verbindung einheitlich ist. Jahns trennte die nach Abscheidung von Arecolin, Arecaidin und Cholin erhaltenen Verbindungen durch Überführung in die freien Basen und fraktionierte Krystallisation derselben aus verdünntem Alkohol. Die einzelnen Fraktionen wurden durch den Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) auf ihre Reinheit geprüft. Neben dem höchstschmelzenden Guvacin (•färbt sich bei 265° dunkel, schmilzt dann bei $271\text{--}272^{\circ}$ unter Zersetzung•) erhielt Jahns eine etwas niedriger schmelzende Verbindung ($265\text{--}270^{\circ}$), welche ein Platinsalz vom gleichen Platin- und Wassergehalt¹⁾ wie das Guvacin lieferte. Die Verbindung unterschied sich aber vom Guvacin und Arecain in ihrem Verhalten bei der Methylierung. Sie bildete eine Dimethylverbindung.

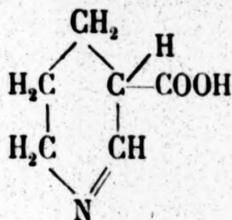
•Es mußte also in dem bei $265\text{--}270^{\circ}$ schmelzenden Basengemenge neben Guvacin noch ein anderes Alkaloid stecken, das zwar dieselbe Zusammensetzung wie dieses zu besitzen scheint, sich aber von ihm durch die Fähigkeit, zwei Wasserstoffatome gegen Methyl auszutauschen, bestimmt unterscheidet• (Jahns).

Es war bisher nicht bekannt, daß sich unter den Arecabasen auch optisch aktive Glieder befinden. Nach Abscheidung der ersten Fraktion des salzsauren Guvacins blieben 1,879 g Chloride zurück (welche noch etwas KCl enthielten). In 25 ccm Wasser gelöst wurde im 2 dm-Rohr bei 20° eine Drehung von nur $+ 0,10^{\circ}$ wahrgenommen; $[\alpha]_D$ wäre daher $+ 0,66$.

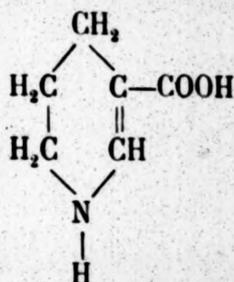
Beim Einengen schied sich aus der Lösung Guvacinchlorid aus. 0,2560 g in 6,1 ccm H_2O gelöst, drehten im 1 dm-Rohr bei 20° $+ 0,23^{\circ}$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 5,5^{\circ}$. Wahrscheinlich ist dies jedoch noch nicht die spezifische Drehung des salzsauren Guvacins. Es erscheint mir, insbesondere mit Bezug auf die obigen Angaben von Jahns, viel wahrscheinlicher, daß hier ein Gemisch einer optisch aktiven mit einer optisch inaktiven Base vorlag.

¹⁾ Gefunden wurden 10,15% H_2O .

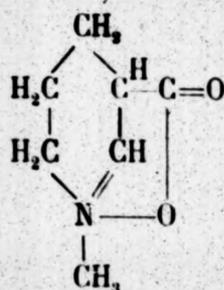
Fassen wir die Angaben Jahns mit meinen Beobachtungen und Einwänden zusammen, so gelangen wir zu folgenden Formelbildern für die Basen Guvacin, Isoguvacin¹⁾ und Arecain:



Guvacin
C₆H₉NO₂.

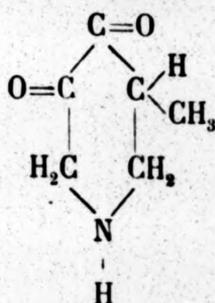


Isoguvacin
C₆H₉NO₂.

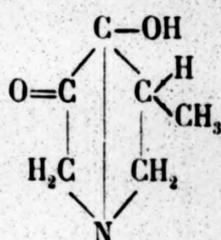


Arecain
C₇H₁₁NO₂.

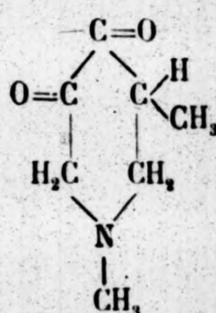
Jahns schrieb dagegen dem Guvacin und Arecain die folgende Struktur zu:



oder



Guvacin.



Arecain.

Die für meine Anschauung in Betracht kommenden Gesichtspunkte habe ich schon an anderem Orte²⁾ ausführlich dargelegt. Es ist dort auseinander gesetzt worden, in welcher Weise man sich die Bildung der Arecabasen und damit auch jene der Nicotinsäure und des Trigonellins aus der δ-Amino-valeriansäure, beziehungsweise dem α-Prolin vorstellen könnte.

¹⁾ Der Kürze halber soll so die Verbindung bezeichnet werden, die nach Jahns dem Guvacin isomer sein dürfte, aber 2 CH₃-Gruppen bei der Methylierung aufnimmt.

²⁾ «Über einfache Pflanzenbasen» usw., S. 71.