

Über die Verbreitung organischer Basen, insbesondere von Adenin und Cholin im Pflanzenreich.

Von

K. Yoshimura.

(Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule
zu Kagoshima, Japan.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Oktober 1913.)

Adenin kommt in allen nucleoproteidhaltigen Geweben vor; es war bisher in Teeblättern,¹⁾ in Melasseabfallaugen,²⁾ im Runkelrübensaft,³⁾ in Baumbusschößlingen,⁴⁾ im Steinpilz⁵⁾ usw. nachgewiesen worden. Ich konnte nun dasselbe aus Blättern und Blüten von *Chrysanthemum sinense* Sabin (Kompositen), sowie aus Blättern von *Chrysanthemum coronarium* L. (Kompositen) und von *Artemisia vulgaris* L. var. *indica*, max. (Kompositen), aus Reiskleie und aus jungen Blättern von *Morus alba* L. var. *latifolia* Bur. isolieren.

In allen untersuchten Objekten konnte ich ferner Cholin nachweisen.

Vor einiger Zeit gelang es uns,⁶⁾ Stachydrin in einer Komposite, nämlich im Insektenpulver (Blütenköpfe von *Chrysanthemum cinerariifolium* Bocc), nachzuweisen. So interessiert es mich denn, die derselben Familie angehörigen Pflanzen weiter zu untersuchen. Schließlich fand ich Stachydrin in

¹⁾ Kossel, Diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 262 (1886).

²⁾ Andrlík, Zeitschrift f. Zuckerind. in Böhmen, Bd. 34, S. 567 (1910).

³⁾ v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 29, S. 265 (1896).

⁴⁾ Totani, Diese Zeitschrift, Bd. 62, S. 113 (1909).

⁵⁾ Yoshimura, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm., Bd. 20, S. 153 (1910).

⁶⁾ Yoshimura und Trier, Diese Zeitschrift, Bd. 77, S. 290 (1912).

Blüten und Blättern von *Chrysanthemum sinense* Sabin; dagegen fand ich kein Betain in Blättern von *Chrysanthemum coronarium* L. und von *Artemisia vulgaris*. In den Blättern von *Morus alba* L. konnte ich Trigonellin nachweisen.

I. *Chrysanthemum sinense* Sabin.

Die quantitative Analyse der Probe gab folgende Resultate:

	Blüte	Blätter	
Wasser	8,354%	5,632%	
Trockensubstanz	91,646%	94,368%	
In 100 Teilen Trockensubstanz:			
	Blüte	Blätter	
Gesamtstickstoff	4,980	4,081	
Eiweißstickstoff	2,628	2,665	
Nicht-Eiweißstickstoff	2,352	1,416	
Darunter {	durch Phosphorwolframsäure		
	fällbarer Stickstoff	0,248	—
	Stickstoff in anderer Form	2,104	—
Rohasche	12,657	16,078	
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,857	0,621	
Kalk (CaO)	—	2,992	
Gesamtstickstoff als 100:			
Eiweißstickstoff	52,77	65,30	
Nicht-Eiweißstickstoff	47,23	34,70	
Darunter {	durch Phosphorwolframsäure		
	fällbarer Stickstoff	4,98	—
	Stickstoff in anderer Form	42,25	—

Es ist merkwürdig, daß die Blätter reichliche Mengen Kalk enthalten.

a) Blüte.

2 kg lufttrockenes Ausgangsmaterial wurden mit heißem Wasser wiederholt extrahiert; der Extrakt wurde mit Bleiessig gereinigt, mit Schwefelsäure entbleit und dann mit Phosphorwolframsäure ausgefällt.

Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise eine alkalische Flüssigkeit der freien Basen gewonnen. Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Salpetersäure neutralisiert, dann mit Silbernitrat gefällt.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen).

Um die Silbernitratverbindungen in Silberverbindungen umzuwandeln, wurde der Niederschlag mit Ammoniak digeriert und dann mit Salzsäure zersetzt.

Die so erhaltenen salzsauren Salze wurden in ungefähr 70 ccm Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumpikratlösung versetzt, wobei sich glänzende gelbe Nadeln ausschieden, die in Wasser sehr schwer, aber in Alkohol und in Natriumphosphorlösung leicht löslich waren. Der Zersetzungspunkt lag bei 283° (unkorr.). Die Ausbeute an Pikrat betrug 1,2 g (= 0,45 g Adenin).

Das Chloraurat. Das aus dem Pikrat dargestellte Chlorid wurde in das Chloraurat übergeführt, das aus glänzenden orangefarbenen Tafeln oder Prismen bestand.

Für die Analyse wurde das Präparat im Vakuumexsikator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1744 g Substanz gaben 0,0694 g Gold,
Für Adeninchloraurat ($C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$)

Berechnet:	Gefunden:
39,98% Au.	39,80% Au.

Aus dem Silbernitrat- und Barytniederschlag (Histidin- und Argininfraktion) konnte keine Base isoliert werden.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag (Lysinfraktion):

Die in bekannter Weise aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag erhaltenen Chloride wurden mit Alkohol aufgenommen und dann mit überschüssiger alkoholischer Sublimatlösung gefällt.

Der Quecksilberniederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltriert und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Quecksilberchlorid umkrystallisiert. Die Quecksilberdoppelsalze wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die so erhaltenen Chloride nach Staněks Verfahren mit Perjodid behandelt.

Der in alkalischer Lösung gefällte Kaliumtrijodidniederschlag (Cholinfraktion) wurde in das Chlorhydrat und dieses in das Chloraurat übergeführt, das aus orangegelben Blättchen mit dem Schmelzpunkt 268° bestand. Die Ausbeute an Chloraurat betrug 1,2 g. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,3421 g Substanz gaben 0,15160 g Gold.
 Für Cholinchloraurat ($C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)
 Berechnet: Gefunden:
 44,49% Au. 44,31% Au.

Das Pikrat. Mit dem aus dem Chloraurat erhaltenen Chlorhydrat wurde das Pikrat dargestellt, das aus gelben Blättchen bestand. Im Kapillarrohr erhitzt, schmolz es bei ca. 125° und zersetzte sich bei 235°.

Das in saurer Lösung gefällte Perjodid (Betainfraktion) wurde ebenfalls in Chlorhydrat übergeführt.

Es zeigte deutlich Pyrrolreaktion; die Menge desselben war aber so gering, daß es zur weiteren Untersuchung nicht ausgereicht hätte.

b) Blätter.

1,8 kg lufttrockene, gepulverte Blätter wurden mit heißem Wasser extrahiert, die Extrakte in gleicher Weise, wie oben schon erwähnt, verarbeitet.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen). Die aus dem Niederschlag erhaltenen Chloride wurden in ungefähr 60 ccm Wasser aufgenommen und mit einer gesättigten Natriumpikratlösung gefällt.

Die Fällung betrug 0,4 g.

Das Pikrat. Es bestand aus glänzenden gelben Nadeln, die in Wasser sehr schwer, aber in Alkohol und in Natriumphosphatlösung leicht löslich waren und im Schmelzrohre bei 282° unter Zersetzung schmolzen.

Das Chloraurat. Das Pikrat wurde mit Salzsäure zersetzt und dann in das Chloraurat übergeführt, das aus orangegelben Prismen mit dem Schmelzpunkt 262° bestand.

Für die Analyse wurde das Chloraurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1081 g Substanz gaben 0,0452 g Gold.
 Für Adeninchloraurat ($C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)
 Berechnet: Gefunden:
 41,50% Au. 41,81% Au.

Aus dem Silbernitrat- und Barytniederschlag (Histidin- und Argininfraktion) konnte keine Base isoliert werden.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag (Lysinfraktion) wurde nach dem Entfernen des Silbers und des Baryts mittels Salzsäure und Schwefelsäure mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt. Der rötliche Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure mit Bleicarbonat zersetzt, das durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat mit feuchtem Silberoxyd vom Jod vollständig befreit und dann das Silber durch Salzsäure entfernt.

Die so erhaltene Lösung der Chloride wurde stark eingengt und dann im Vakuumexsikkator stehen gelassen, wobei allmählich salzsaure Salze auskrystallisierten, die sich durch Behandeln mit wenig kaltem absoluten Alkohol in die folgenden zwei Fraktionen trennen ließen.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil. Er zeigte deutlich Pyrrolreaktion. Ein Teil des Chlorides wurde in das Chloraurat übergeführt, das unter dem Mikroskop die charakteristische Form des Stachydrinchloraurats mit dem Schmelzpunkt 232° zeigte.

Für die Analyse wurde das Chloraurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1464 g Substanz gaben 0,0600 g Gold.

Für Stachydrinchloraurat ($C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

Berechnet:

Gefunden:

40,82% Au.

40,98% Au.

Das Pikrat. Das aus einem Teil des Chlorides dargestellte Pikrat bildet gelbe Nadeln, welche im Aussehen und im Schmelzpunkt (195°) mit Stachydrinpikrat ganz übereinstimmen.

Der in absolutem Alkohol lösliche Teil wurde nach Staněks Verfahren verarbeitet, und daraus endlich geringe Mengen von Cholin als Chloraurat (Schmelzpunkt $261-262^{\circ}$) isoliert.

II. Chrysanthemum coronarium L.

(junge oberirdische Teile).

26 kg frisches Material wurden mit heißem Wasser wiederholt extrahiert und die Extrakte nach dem oben beschriebenen Verfahren aufgearbeitet.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen).

Das Adeninpikrat. Es bildete seidenglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer, aber in Alkohol und Natriumphosphatlösung leicht löslich waren und im Kapillarrohr bei 278—280° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug 0,4 g.

Das Chloraurat. Das aus dem Pikrat dargestellte Chlorhydrat wurde in das Chloraurat übergeführt, das orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 256—264° bildete.

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1430 g Substanz gaben 0,0590 g Gold.	
Für Adeninchloraurat ($C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)	
Berechnet:	Gefunden:
41,50% Au.	41,60% Au.

Der Silbernitrat- und Barytniederschlag (Histidin- und Argininfraktion). Da die Ausbeute sehr gering war, wurde er nicht weiter untersucht.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag (Lysinfraktion). Das bei Zersetzung der Quecksilberdoppelsalze gewonnene Chloridgemenge wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und nach Staněks Verfahren verarbeitet.

Aus dem aus der Cholinfraktion gewonnenen Chlorid wurde Cholin als Chloraurat nachgewiesen.

In der Betainfraktion fand sich kein Betain vor.

III. *Artemisia vulgaris*, L., var *indica*, max.¹⁾

Das Material, welches zu dieser Untersuchung diente, hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	2,984 %
Trockensubstanz	97,016 %
In 100 Teilen Trockensubstanz:	
Gesamtstickstoff	3,676
Eiweißstickstoff	2,913
Nicht-Eiweißstickstoff	0,763
Davon { durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	0,367
{ Stickstoff in anderer Form	0,396
Rohasche	10,990
Kalk (CaO)	1,005
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,512

¹⁾ Die jungen oberirdischen Teile wurden im März-April gesammelt.

Gesamtstickstoff als 100:

Eiweißstickstoff	79,24
Nicht-Eiweißstickstoff	20,76
Davon { durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff	9,98
{ Stickstoff in anderer Form	10,78

2 kg lufttrockene Probe wurden mit heißem Wasser wiederholt extrahiert und die Auszüge in bekannter Weise verarbeitet.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen).

Das Adeninpikrat. Es bildete seidenglänzende Nadeln mit dem Zersetzungspunkt 283—285°; die Ausbeute an Pikrat betrug 0,8 g.

Das Adeninchloraurat. Es bestand aus orangegelben Prismen mit dem Schmelzpunkt 250—257°.

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1490 g Substanz gaben 0,0619 g Gold.	
Für Adeninchloraurat ($C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)	
Berechnet:	Gefunden:
41,50% Au.	41,54% Au.

Der Silbernitrat- und Barytniederschlag (Histidin- und Argininfraktion). Wegen der geringen Menge wurde er nicht näher untersucht.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag (Lysinfraktion).

Das nach Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltene salzsaure Salz zeigte keine Pyrrolreaktion und löste sich vollkommen in kaltem absoluten Alkohol.

Das Chloraurat. Ein Teil des salzsauren Salzes wurde in das Chloraurat übergeführt, das aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 256° bestand.

Für die Analyse wurde das Chloraurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,2587 g Substanz gaben 0,1148 g Gold.	
Für Cholinchloraurat ($C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)	
Berechnet:	Gefunden:
44,49% Au.	44,37% Au.

Das Chlorplatinat. Es bildete orangerote Nadeln mit dem Schmelzpunkt 235—238°, die in Wasser leicht, aber in Alkohol schwer löslich waren.

Für die Analyse wurde das Chlorplatinat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1056 g Substanz gaben 0,0333 g Platin.

Für Cholinchlorplatinat $((C_5H_{14}NOCl)_2 PtCl_4)$

Berechnet:

Gefunden:

31,64% Pt.

31,53% Pt.

IV. Reiskleie.

In einer neueren Arbeit über die Reiskleie haben Suzuki¹⁾ und Mitarbeiter berichtet, daß aus Roh-Oryzanin, einem Bestandteil der Reiskleie, Cholin und Nikotinsäure isoliert werden konnte.

Ich konnte nun unmittelbar aus Reiskleie Adenin sowie Cholin in folgender Weise isolieren.

2 kg gut gereinigte Reiskleie wurden mit heißem Wasser wiederholt extrahiert, die Auszüge mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure entbleit und nach dem Neutralisieren mit Natronlauge, mit Quecksilbernitratlösung versetzt, wobei ein weißgelber Niederschlag in reichlicher Menge entstand, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf eine Tonplatte gestrichen wurde.

(I.) Der Quecksilbernitratt Niederschlag.

Der Quecksilbernitratt Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Quecksilbersulfid nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde in bekannter Weise mit Baryt zersetzt, die erhaltene Lösung der freien Basen mit Salpetersäure neutralisiert und dann mit Silbernitrat gefällt.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen) wurde nach dem wiederholt beschriebenen Verfahren aufgearbeitet.

¹⁾ U. Suzuki, Shimamura und Odake, The journal of the College of Agriculture, Tokio, Bd. 1, Nr. 4, S. 382 (1913).

Das Adeninpikrat. Die Ausbeute betrug 0,63 g. Es schmolz bei 284—287° unter Zersetzung.

Das Adeninchloraurat. Es bildete orangegelbe Prismen, die sich im Schmelzrohre bei ca. 251° zersetzten.

Für die Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1518 g Substanz gaben 0,0602 g Gold.

Für Adeninchloraurat ($C_6H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$)

Berechnet: Gefunden:

39,98% Au. 39,66% Au.

Das Filtrat vom Silbernitrat- und Barytniederschlag¹⁾ (Lysinfraktion) wurde mittels Salzsäure und Schwefelsäure von Silber und Baryt befreit, sodann wieder mit Phosphorwolframsäure versetzt, wobei endlich keine Fällung entstand.

(II.) Das Filtrat vom Quecksilbernitratniederschlag.

Das Filtrat des Quecksilbernitratniederschlags wurde vom Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff befreit und dann mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die aus der Phosphorwolframsäurefällung regenerierte Basenlösung wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, stark eingeeengt und im Vakuumexsikkator krystallisieren gelassen. Die so erhaltene hygroskopische Krystallmasse wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, wobei alles außer Kaliumchlorid in Lösung ging.

Das in Alkohol lösliche Chlorid wurde nach dem Vertreiben des Alkohols in das Chloraurat übergeführt, das aus gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 261—262° bestand.

Für die Analyse wurde das Aurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1866 g Substanz gaben 0,0829 g Gold.

Für Cholinchloraurat ($C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)

Berechnet: Gefunden:

44,49% Au. 44,43% Au.

V. Junge Blätter von *Morus alba*, L., var. *latifolia* Bur.

1,2 kg lufttrockenes Material wurden mit heißem Wasser extrahiert, die Auszüge in derselben Weise wie oben erwähnt behandelt.

¹⁾ Die Untersuchung dieses Niederschlages (Histidin- und Argininfraktion) gedenkt der Verfasser später fortzuführen.

(I.) Der Quecksilbernitratniederschlag.

Dieser Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat des Quecksilbersulfids bei Gegenwart von 5%iger Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Der Silbernitratniederschlag (Purinbasen).

Das Adeninpikrat. Zersetzungspunkt 282°.

Das Adeninchloraurat. Das aus dem Pikrat dargestellte Chlorid wurde in das Chloraurat übergeführt, das orangefarbene Prismen mit dem Schmelzpunkt 251° bildete.

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1225 g Substanz gaben 0,0509 g Gold.

Für Adeninchloraurat ($C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)

Berechnet:	Gefunden:
41,50% Au.	41,55% Au.

(II.) Das Filtrat vom Quecksilbernitratniederschlag.

Das Filtrat des Quecksilbernitratniederschlags wurde vom Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff befreit und dann bei Gegenwart der 5%igen Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Die aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag regenerierte Basenlösung wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, stark eingengt und im Vakuum über Schwefelsäure auskrystallisieren gelassen.

Die so gewonnene Krystallmasse wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei sie in folgende zwei Fraktionen getrennt wurde.

(A.) Der in absolutem Alkohol unlösliche Teil wurde, um anorganische Salze zu beseitigen, mit Methylalkohol verrieben: das in Methylalkohol lösliche Chlorid wurde nach dem Vertreiben des Methylalkohols in das Chloraurat übergeführt.

Das Chloraurat. Es bildete gelbe rhombische Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, aber in Alkohol leichter löslich waren. Im Kapillarrohr erhitzt schmolz es bei 197 bis 198°.

Für die Analyse wurde das Aurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1963 g Substanz gaben 0,0808 g Gold.	
Für Trigonellinchloraurat ($C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$)	
Berechnet:	Gefunden:
41,33% Au.	41,16% Au.

Wird dieses Chloraurat aus Wasser umkrystallisiert, so geht es in das basische Salz über, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich war und im Kapillarrohr bei 182° schmolz.

Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1081 g Substanz gaben 0,0408 g Gold.	
Für basisches Trigonellinchloraurat [$(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3 HCl \cdot 3 AuCl_3$]	
Berechnet:	Gefunden:
37,72% Au.	37,74% Au.

Das Pikrat. Aus einem Teil des Chlorids wurde das Pikrat dargestellt. Es bestand aus glänzenden gelben Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich waren, und im Kapillarrohr bei 198—200° schmolzen.

(b) Der in absolutem Alkohol lösliche Teil.

Diese alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt.

Die nach Zerlegung der Quecksilberdoppelsalze erhaltenen Chloride wurden nach Staněks Verfahren verarbeitet.

Cholin wurde als Chloraurat nachgewiesen.

Das Chloraurat bestand aus gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 258—260°.

Für die Analyse wurde das Aurat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1163 g Substanz gaben 0,0513 g Gold.	
Für Cholinchloraurat ($C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$)	
Berechnet:	Gefunden:
44,49% Au.	44,11% Au.

Zusammenstellung der Resultate.

Aus 1 kg lufttrockenem Material wurden folgende Basen isoliert.

Untersuchungsobjekt	Adenin g	Cholin g	Betaine
Chrysanthemum sinense, } Blüte .	0,23	0,17	Stachydrin (wenig)
Sabin (Kompositen) } Blätter	0,16	wenig	› 0,06 g
Chrysanthemum coronarium, L. (Kompositen) (aus 26kg frischem Material)	0,15	›	Kein Betain
Artemisia vulgaris, L., var. indica max. (Kompositen)	0,20	0,11	› ›
Reiskleie	0,11	0,19	› ›
Morus alba, L., var. latifolia Bur.	0,20	0,10	Trigonellin 0,17 g