

stallisirt die Base in schwach braun gefärbten Nadeln aus; dieselben sind in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, dagegen in Wasser und Alkalien unlöslich. Das β -Dioxychinolin ist an der Luft beständig; es schmilzt bei 68° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in feinen weissen Nadeln. Mit Säuren bildet es beständige Salze, welche jedoch eine so geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, dass sie aus ihren Lösungsmitteln nur schwer in krystallisirtem Zustande wieder erhalten werden können.

Analyse:

Bei der Verbrennung gaben 0.16 g Substanz 0.066 g Wasser und 0.3949 g Kohlensäure, entsprechend 4.57 pCt. Wasserstoff und 66.89 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.35 pCt. Wasserstoff und 67.08 pCt. Kohlenstoff.

Mühlheim am Rhein, im November 1887.

654. Edmund O. von Lippmann: Ueber einige organische Bestandtheile des Rübensaftes.

[Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Vor einer Reihe von Jahren beschrieb Durin¹⁾ unter dem Namen »Schaumgährung« eine eigenthümliche, in einigen französischen Zuckerfabriken beobachtete Erscheinung, welche wesentlich darin besteht, dass sich, ohne stärkere Gasentwicklung oder Caramelisirung, auf den Oberflächen der eingekochten Nachproducte ein dicker Schaum abscheidet, welcher nach Buttersäure riecht und aus den Kalksalzen höherer Fettsäuren besteht, welche sich in Wasser unlöslich erweisen; die Ursache der Erscheinung liess sich nicht genügend aufklären, und diese scheint, infolge der seither eingeführten Verbesserungen des Betriebes, entweder ganz verschwunden, oder doch sehr selten geworden zu sein.

Durch die freundliche Vermittlung des belgischen Fabrikanten Hrn. Lindeboom gelangte ich zu jener Zeit in Besitz einer grösseren Menge solchen »Schaumes«, welcher, nachdem er an Ort und Stelle mit Wasser sorgfältig ausgewaschen worden war, eine braune, schmierige Masse von widerlichem Fettsäuregeruch darstellte. Ein grosser Theil des Farbstoffes konnte durch wiederholtes Auskneten und Auskochen mit Wasser entfernt werden; die wässrige Lösung enthielt

¹⁾ Bulletin de l'association des chimistes, Paris, I, No. 5.

ausserdem freie Fettsäuren und gab, nach Entfernung derselben und nach dem Eindicken zum Syrup, auf Zusatz von starkem Alkohol einen Niederschlag von Dextran, welche Gummiart bereits Scheibler¹⁾ als Bestandtheil der sogenannten Schaumdecken nachwies. Die zurückbleibende Hauptmenge des Schaumes enthielt neben fettsauren Kalksalzen auch noch freie Fettsäuren und wurde zunächst derart behandelt, dass sämtliche Säuren in Freiheit gesetzt und mittels Aether aufgenommen wurden, nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine salbenartige, ziemlich hell gefärbte Masse zurück, welche von einzelnen Krystallen durchsetzt war, die sich indessen nicht abtrennen liessen, und welche sich als Gemenge mehrerer, in Aether und Alkohol verschiedene Löslichkeit zeigender Substanzen erwies. Das Gemenge wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, Verdampfen der Lösung, Anrühren des Rückstandes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether in zwei Fractionen zerlegt; die wässrige Schicht, die sich nach längerem Stehen scharf von der ätherischen trennte, enthielt die Kalisalze der fetten Säuren, die ätherische Schicht hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche, zu einem festen Brei erstarrende Masse. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol konnte dieselbe schliesslich vollkommen gereinigt werden.

Die Substanz erwies sich als unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirte in weissen fettglänzenden Blättchen, die scharf bei 133° schmolzen; aus Aether krystallisirte sie wasserfrei, aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entwich; die Analyse ergab 83.67 pCt. C, 12.10 pCt. H und 4.23 pCt. O, woraus sich die Formel $C_{26}H_{44}O$ berechnet, welche 83.87 pCt. C, 11.83 pCt. H und 4.30 pCt. O erfordert. Der Körper ist hiernach als Cholesterin anzusprechen; um zu entscheiden, welche der isomeren Substanzen dieser Gruppe vorlag, war es nothwendig, das optische Drehungsvermögen genau zu bestimmen, und hatte Hr. Geheimrath Prof. Dr. Landolt die Güte, diese Prüfung vorzunehmen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Derselbe schreibt mir hierüber am 1. Juni 1884: »Bei den folgenden Angaben bedeutet c die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung, t die Temperatur der Lösung während der Bestimmung; das mir seinerzeit gesandte Präparat ergab, vor dem Versuche unter dem Exsiccator entwässert und in Chloroform gelöst: für $c = 1.6375$ und $t = 21^{\circ}$, $[\alpha]_D = -33.68^{\circ}$, für $c = 3.275$ und $t = 21^{\circ}$, $[\alpha]_D = -35.11^{\circ}$. Hiernach liegt unzweifelhaft das von Hesse aus Calabarböhnen und Saaterbsen isolirte Phytosterin vor, für dessen Rotation Hesse²⁾ fand: $[\alpha]_D = -34.2^{\circ}$, bei $t = 15_0$ und $c = 1.636$; die Chloroformlösung

¹⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie 24, 431.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 175.

giebt auch, mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.76 geschüttelt, die von Hesse erwähnte purpurrothe Färbung¹⁾, ferner liefert die Substanz eine krystallisirte Benzoylverbindung, deren Schmelzpunkt indessen nicht festgestellt werden konnte, weil das Material durch einen Unfall verloren ging.

Die oben angeführten analytischen Daten passen zwar zur Formel: $C_{26}H_{44}O$, sollen jedoch keineswegs die Richtigkeit derselben beweisen; sie würden sich ebenso gut der Formel $C_{25}H_{42}O = (C_6H_5)_5 \cdot H_2O$, welche 83.79 pCt. C, 11.73 pCt. H und 4.48 pCt. O erfordert, anschliessen können, sofern diese, gemäss den Anschauungen von Walitzky²⁾, Latschinoff³⁾, Hesse und Weyl⁴⁾ über die Verwandtschaft der Cholesterine mit den Terpenen, sich als richtiger erweisen sollte. Nach Reinitzer⁵⁾ ist sogar anzunehmen, dass mindestens zwei homologe Reihen Cholesterine, deren eine rechts-, die andere links-drehend ist, existiren, zu welchen gehören: das thierische, in Galle, Blut, Eiern, Hirn etc. vorkommende gewöhnliche Cholesterin (Schmelzpunkt 145°), das Phytosterin (Schmelzpunkt 133°), das Isocholesterin aus Wollfett (Schmelzpunkt 138°), das Paracholesterin aus dem Pilze *Aethalium septicum* (Schmelzpunkt 134°), das Caulosterin aus Lupinen (Schmelzpunkt 159°), ferner das Cinchol, Cupreol und Quebrachol der Chinarinden⁶⁾, das Cynanchin, Cynanchocerin, Echicerin und Echitin Hesse's⁷⁾, das Cholestol Liebermann's⁸⁾, das Aspidol Dacomo's⁹⁾, das Ambraïn, Castorin u. s. f.

Was speciell das Phytosterin anbelangt, so ist Hoppe-Seyler's Ausspruch, dass die Cholesterine zu den verbreitetsten, beim allgemeinen Lebensprocess der Zellen entstehenden Spaltungsproducten gehörten, seither in weitestem Umfange bestätigt worden. Phytosterin findet sich in Bohnen, Erbsen, Mandeln, Wicken und Lupinen, im Mais und Weizen, in der Calabarbohne, der Herbstzeitlose, im Senf- und Bockshornsamem, in vielen Globularien¹⁰⁾, in zahlreichen Pilzen (z. B. im *Polyponis officinalis*)¹¹⁾, in der Mohrrübe¹²⁾, im Samenöl von

¹⁾ Diese Berichte XV, 938.

²⁾ Diese Berichte IX, 310.

³⁾ Diese Berichte XII, 1527.

⁴⁾ Centralblatt 86, 881.

⁵⁾ Wiener Monatshefte 7, 597.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 288.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 182.

⁸⁾ Diese Berichte XVIII, 1804.

⁹⁾ Centralblatt 87, 1357.

¹⁰⁾ Heckel, Compt. rend. 102, 1317.

¹¹⁾ Schmieder, Centralblatt 86, 774.

¹²⁾ Arnaud, Compt. rend. 102, 1319.

Rübsen, Lein, Mandel, Baumwolle, Erdnuss, Mohn und Cocos¹⁾, in der Milch²⁾, der Butter und dem Leberthran (neben gewöhnlichem Cholesterin)¹⁾ u. s. f. Das Vorkommen von Cholesterin in der Zuckerrübe hat zuerst Scheibler wahrscheinlich gemacht; die betreffende, wie es scheint in Vergessenheit gerathene Bemerkung, findet sich in seiner Arbeit über das Dextran³⁾ und lautet dahin, dass im alkoholischen Auszuge des Rohdextrans auch Cholesterin enthalten zu sein scheint; isolirt wurde der Körper nicht, jedoch liessen sich die beim Verdunsten des Alkohols auftretenden prächtigen sogenannten Myclin-Formen, auf welche zuerst Beneke⁴⁾ aufmerksam gemacht hat, auf das deutlichste beobachten.

Da das Phytosterin in Wasser unlöslich ist, so wäre von vornherein jedenfalls zu erwarten gewesen, dass dasselbe entweder in der Rübe zurückbleibe, oder bei der Scheidung der Rübensäfte in den Kalkschlamm übergehe; vermuthlich sind jedoch die Lösungsverhältnisse in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, und speciell in Rübensäften, von den gewöhnlichen abweichende, wie dies für viele sonst schwerlösliche oder unlösliche Substanzen bekannt und von mir vor kurzem z. B. auch für fettsaure Magnesiasalze beobachtet worden ist⁵⁾. Die Vermuthung, dass Phytosterin erst durch Zersetzung eines complicirteren Körpers abgespalten werde, scheint mir vorerst wenig für sich zu haben; auch ist dasselbe sowohl im Fette der Rübensamen, als auch in dem der Rüben bereits in Substanz enthalten und kann von den Fettsäuren in der eingangs beschriebenen Weise getrennt und rein isolirt werden. Phytosterin, aus Rübenfett abgeschieden, das gelegentlich Versuchen zur directen Extraction des Zuckers aus der Rübe mittelst Alkohol vor Jahren in der Fabrik Surany erhalten worden war, schmolz genau bei 133° und zeigte eine, der oben angeführten fast genau gleiche Linksdrehung.

Die Thatsache, dass das rohe Rübenfett häufig einen nicht unbeträchtlichen Phosphorgehalt besitzt, im Verein mit dem Vorkommen des Cholesterins, dieses constanten Begleiters der thierischen phosphorhaltigen Fettstoffe, musste nothwendig zu einem weiteren Verfolgen der von Scheibler⁶⁾ in seinem classischen Aufsätze über das Dextran gegebenen Ausblicke bezüglich des Vorhandenseins eines analogen pflanzlichen Körpers anleiten. Anlässlich des vermutheten Vorkommens von Cholesterin im alkoholischen Auszuge des rohen Dextrans

¹⁾ Salkowski, Z. f. anal. Chem. 26, 557.

²⁾ Schmidt-Mühlheim, diese Berichte XVI, 1108.

³⁾ Zeitschr. für Zuckerindustrie 24, 316.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 249.

⁵⁾ Deutsche Zuckerind. 11, 1303.

⁶⁾ Zeitschr. für Zuckerind. 24, 309.

und des Nachweises von fetten Säuren (Oelsäure), Glycerinphosphorsäure (in Gestalt ihrer beiden Spaltungsproducte) und Betaïn in demselben, sagt Scheibler¹⁾: »Sowie es im Nervensystem der Thiere einen eigenthümlichen und äusserst complicirten Körper giebt, das Protagon, welcher beim Eingriff gewisser chemischer Reagentien leicht in eine Base, Phosphorsäure und organische Säuren zerfällt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch in der Rübe ein derartig complicirter, leicht zerfallender Körper vorkommt, dessen eines Zersetzungsproduct die von mir gefundene Base (Betaïn) ist.« Diese wichtige pflanzenphysiologische, von Scheibler mit seltener Voraussicht gestellte Prognose hat, was andere Pflanzen betrifft, seither vielfache Bestätigung gefunden, denn derartige phosphorhaltige Fettstoffe, Lecithine, sind in der Hefe²⁾, in den Lupinenkeimlingen³⁾, dem Senf- und Bockshornsamen, im Mais und Weizen, im Bohnen-, Erbsen-, Wicken- und Lupinenfett⁴⁾, in den Globularien⁵⁾ u. s. f. nachgewiesen worden und finden sich nach Hoppe-Seyler zweifellos in sämmtlichen in Entwicklung begriffenen Pflanzenzellen. Die Isolirung der Substanz aus der Rübe ist hingegen, und zwar aus äusserlichen Gründen, damals Scheibler nicht gelungen, worüber er sich mit folgenden Worten ausspricht⁶⁾: »Dieses Protagon ist im Rohdextran immer nur in sehr geringer Menge enthalten, und es gehörte die Verarbeitung einer grossen Menge Material dazu, um die für nähere Untersuchung erforderliche Substanz zu erhalten; darin liegt eine der Schwierigkeiten, weshalb es mir bisher noch nicht gelang, das Protagon für sich in reiner Form zu gewinnen.«

Im Folgenden sind die Resultate zweier Versuche mitgetheilt, die zur Isolirung des Lecithins der Zuckerrübe unternommen wurden; dieselben haben zwar eine definitive Lösung der untersuchten Frage nicht gebracht und überhaupt ein einheitliches sicheres Ergebniss nicht geliefert, jedoch gestatte ich mir, dieselben hier anzuführen, da ich selbst gegenwärtig keine Aussicht habe, in dieser Richtung weiter zu suchen, sie jedoch anderen Forschern vielleicht in einiger Beziehung Anhalt bieten können. Als Ausgangspunkt beider, zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuche dienten grössere Mengen mit starkem Aetheralkohol in der Kälte hergestellten Extractes aus dem Brei sog. »nothreifer« Rüben, also jenes Materials, welches bei der fabricativen Verarbeitung als dextranliefernd bekannt und als solches auch durch

¹⁾ Zeitschr. für Zuckerind. 19, 425; diese Berichte III, 159.

²⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte XII, 702 und 2251.

³⁾ Schulze, Journ. für prakt. Chem. 27, 337.

⁴⁾ Jacobson, Centralbl. 87, 1295.

⁵⁾ Heckel, Compt. rend. 102, 1317.

⁶⁾ Zeitschr. für Zuckerind. 24, 579.

Scheibler erwiesen ist; es sei bemerkt, dass die Herstellung dieser Extracte oft beträchtliche Schwierigkeiten bietet und viel Zeit kostet, da sich trotz der (nothwendigen) Anwendung von viel Aether die Schichten häufig nur unvollkommen und langsam trennen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine fettige, schwach nach Vanille riechende Masse zurück, die zum Theil auch in absolutem Alkohol löslich war und durch diesen von einem schmierigen, stark gefärbten Rückstande getrennt werden konnte; der Verdunstungsrückstand wurde abermals in Aether gelöst, nach dem Entweichen desselben wieder mit Alkohol ausgezogen und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die nun zurückbleibende, ziemlich helle Masse war keineswegs einheitlich, sondern bestand aus verschiedenen, ungleiche Löslichkeit in Aether zeigenden Gemengtheilen; beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich stets ein Theil derselben zuerst, und wie es schien, theilweise in krystallinischer Form aus, während ein anderer noch gelöst blieb. Da die Farbstoffe und Verunreinigungen sichtlich immer mehr in den sich zuerst ausscheidenden Antheil übergingen, konnte durch öftere Wiederholung dieser Operation, welche, wie alle vorigen, stets in der Kälte vorgenommen wurde, schliesslich eine ziemlich farblose ätherische Lösung gewonnen werden, welche allerdings nur mehr den kleinsten Theil der ursprünglichen löslichen Substanzen enthielt. Der Rückstand derselben, nach dem Abdunsten des Aethers, wurde in Alkohol aufgenommen und nach Strecker's Vorschrift¹⁾ mit salzsaurem, alkoholischem Platinchlorid versetzt; es schied sich eine dunkelgelbe Platinverbindung aus, deren grösserer Theil sich in Aether löslich erwies und durch mehrmaliges Fällen aus ätherischer Lösung mit Alkohol gereinigt und entfärbt werden konnte. Ein Theil derselben wurde zur Analyse benutzt, der Rest, nach Strecker's Verfahren, in ätherischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der nach dem Verdunsten des Filtrates verbleibende Rückstand in Aetheralkohol gelöst, von der Salzsäure durch Silberoxyd und von einer kleinen in Lösung gegangenen Menge des letzteren durch etwas Schwefelwasserstoff befreit und dann der Abscheidung durch Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine schwach gelbliche, wachsglänzende Masse, die sich leicht in Alkohol und Aether löste und mit Wasser allmählig zu einem Schleim aufquoll, ohne, wie es scheint, sich wirklich aufzulösen; dieses Verhalten entspricht vollkommen dem für die Lecithine beschriebenen.

Um weiteren Aufschluss über die Natur des Körpers zu erhalten, wurde derselbe mit Barythydrat gekocht, wobei die Lecithine bekanntlich in Fettsäure, Glycerinphosphorsäure und eine organische Base zerfallen. Das unlösliche Barytsalz wurde in Salzsäure gelöst; beim Ausschütteln mit Aether nahm dieses eine Fettsäure auf, deren durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148. 77.

Verseifen gebildetes Kalisalz mit Bleiacetat einen weissen, fast gänzlich in Aether löslichen Niederschlag gab, die also jedenfalls zum weit überwiegenden Theile aus Oelsäure bestand, worauf auch der Barytgehalt des Salzes (22.2 pCt., berechnet 21.89 pCt.) hinweist. Das vom Baryt befreite Filtrat wurde in drei Theile getheilt; der erste wurde abgedampft und calcinirt, wobei in der Asche eine grosse Menge Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, der zweite unter Zusatz von saurem Natriumsulfat concentrirt, wobei ein heftiger Acroleïngeruch auftrat, so dass hierdurch die Gegenwart von Glycerinphosphorsäure sicher gestellt ist; aus der restlichen Hauptmenge des Filtrates konnte mittelst Goldchlorid das charakteristische, in goldgelben Blättchen krystallisirende, schwer lösliche Golddoppelsalz des Betaïns, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (mit 42.95 pCt. Gold, berechnet 43.10 pCt.) gewonnen werden.

Aus den angeführten Ergebnissen, im Zusammenhange mit Scheibler's Beobachtungen, denen gegenüber dieselben nur als durchaus bestätigend anzusehen sind, würde demnach hervorgehen, dass das Lecithin der Zuckerrübe aus Oelsäure, Glycerinphosphorsäure und Betaïn aufgebaut ist; vorausgesetzt, dass man die Art des Aufbaues für analog mit jener des gewöhnlichen Lecithins annimmt, wäre die einfachste Formel eines solchen Körpers $C_{44}H_{83}O_9PN$, und sein Zerfall würde nach der Gleichung $C_{44}H_{83}O_9PN + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_2 + C_3H_9PO_6 + C_5H_{13}NO_3$ erfolgen. Die Bestätigung dieser Formel durch eine vollständige Analyse steht allerdings aus, da die Vornahme derselben, theils weil Kennzeichen vollkommener Reinheit der Substanz ermangelten, theils weil dieselbe höchst hygroskopisch war, kein entsprechendes Ergebniss verhiess; es wurde nur der Phosphorgehalt bestimmt und zu 3.56 pCt. gefunden, während sich nach obiger Formel 3.88 pCt. berechnen würde. Ausserdem wurde noch der Platingehalt des Platinates ermittelt, welches in reiner Form gelbe, in Aether leicht vollkommen lösliche Flocken bildete; die Formel $(C_{44}H_{81}O_9PNCl)_2 \cdot PtCl_4$, welche der des Lecithinchloroplatinates analog ist, erfordert 10.00 pCt. Platin, gefunden wurden 9.52 pCt. Diese Daten können selbstverständlich nicht als Beweise obiger hypothetischer Formel gelten.

Der zweite der erwähnten Versuche wurde in ganz analoger Form angestellt, und äusserlich mit denselben Resultate; beim Kochen mit Barythydrat wurde jedoch einerseits Fettsäure erhalten, deren Bleisalz zu einem beträchtlichen Theile in Aether unlöslich war, die also neben Oelsäure auch andere fette Säuren in erheblicher Menge enthielt, andererseits eine Base, deren in langen, in heissem Wasser sehr leicht löslichen Prismen krystallisirendes Golddoppelsalz 44.32 pCt. Gold enthielt und sich als Chloraurat des Cholins, $C_5H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$, erwies, während Betaïn, wenigstens in isolirbarer Menge, nicht vor-

handen war. Das Goldsalz (für das sich $\text{Au} = 44.46$ pCt. berechnet) bildete hell goldgelbe lange Nadeln und löste sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, etwas auch in kaltem Wasser. Dieser Befund lässt sich mit dem des ersten Versuches nicht leicht vereinigen, und ich enthalte mich diesbezügliche Hypothesen vorzubringen, von denen die naheliegendste wohl die wäre, anzunehmen, dass die Lecithine ebenso wie wechselnde Säurebestandtheile (Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure) auch verschiedene basische Gruppen enthalten können. Auf den sehr variablen, durch Rasse, Standort und Vegetationsbedingungen bestimmten Betaïngehalt der Rüben hat bereits Scheibler aufmerksam gemacht, und es wäre nicht unmöglich, dass unter gewissen Bedingungen das Betaïn durch das ihm so nahe verwandte und durch Oxydation direct in Betaïn überführbare Cholin vertreten würde. Es ist bemerkenswerth, dass im Baumwollsamem (welcher bekanntlich auch viel Raffinose enthält) gleichfalls Betaïn¹⁾ und Cholin²⁾ aufgefunden wurden, was wohl, wie Scheibler auch bereits erwähnte, kein blosser Zufall sein dürfte; ausserdem ist bekanntlich Cholin, und zwar identisch mit dem thierischen aus Galle, aus Häringslake u. dgl. als Bestandtheil verschiedener Pflanzen nachgewiesen worden; es findet sich z. B. im Mutterkorn³⁾, in den Lupinen- und Kürbiskeimlingen⁴⁾, im Bockshornsamem⁵⁾, im indischen Hanf⁶⁾, in den Bucheckern und Speisemorcheln⁷⁾, im Hopfen und daher im Bier⁸⁾, als Glykosid im Senfsamen u. s. w. Endlich scheint das Cholin auch in Melassen enthalten zu sein, zum mindesten habe ich einmal bei dem Versuche, aus der Elutionslauge einer Zuckerfabrik Betaïn darzustellen, unzweifelhaft Cholinchloroplatinat, $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, erhalten, welches gelbe, in Wasser sehr lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle bildete und 31.58 pCt. Platin enthielt, während die angeführte Formel 31.98 pCt. verlangt; ein Theil der Base wurde aus dem Platinat abgeschieden und in das Golddoppelsalz übergeführt, welches 44.52 pCt. Gold enthielt, während sich für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl} \cdot \text{AuCl}_3$ ein Gehalt von 44.46 pCt. berechnet, so dass diese Analyse erheblich besser stimmt, als die des Platinates. Neben Cholin war jedoch auch Betaïn vorhanden; es sei bemerkt, dass sich diese Basen, wenn ihre Mengen nicht zu gering sind, mit Hülfe ihrer Chlorhydrate ziemlich

¹⁾ Böhmer, Scheibler's Zeitschr. f. Zuckerind. 13, 107.

²⁾ Ritthausen, Journ. pr. Chem. 30, 32.

³⁾ Brieger, Zeitschr. phys. Chem. 11, 184.

⁴⁾ Schulze, Zeitschr. phys. Chem. 11, 365.

⁵⁾ Jahns, diese Berichte XVIII, 2520.

⁶⁾ Jahns, Centralblatt 87, 1082.

⁷⁾ Böhmer, diese Berichte XIX, Ref. 38.

⁸⁾ Griess und Harrow, diese Berichte XVIII, 717.

gut trennen lassen; Betaïnchlorhydrat bildet nämlich sehr schöne, luftbeständige Krystalle, während salzsaures Cholin höchst zerfliesslich ist; ähnlich verhält es sich auch mit den Sulfaten. — Die Anwesenheit von Cholin in der Melasse könnte insofern Bedenken erregen, als Melasse resp. Melassenschlempe zuweilen zu Fütterungszwecken dienen und Cholin, nach Mittheilungen von Brieger¹⁾ und von Böhm²⁾, in grösseren Mengen schwach giftige Eigenschaften zeigt, auch, wie Schmidt und Weiss³⁾ fanden, sowohl in freiem Zustande, als in Form von Salzen (Chlorhydrat, Lactat), unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen in das, um ein Molekül Wasser ärmere, stark giftige Neurin übergeht. Den Erfahrungen der grossen Praxis zufolge dürfte jedoch hier ebensowenig ein Grund zu Befürchtungen vorliegen, als etwa im Vorkommen des Cholins im Bier.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Rübe, neben dem lecithinartigen Körper, noch andere phosphorhaltige Stoffe enthält, welche aus dem mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. erschöpften Zellgewebe durch Alkalien ausgezogen werden können und jedenfalls den Nucleïnen sehr nahe stehen; die Zersetzungsproducte derselben, die Xanthinkörper, finden sich auch fast vollzählig in der Melasse und gehen bei der fractionirten Fällung mit Phosphorwolframsäure, auf deren Wichtigkeit schon Scheibler aufmerksam gemacht hat, mit in die Niederschläge ein. Diesbezügliche Beobachtungen, die ich ebenfalls schon vor längerer Zeit begonnen hatte und vorerst nicht weiter zu verfolgen Gelegenheit habe, sollen demnächst mitgetheilt werden.

655. Ernst Hantke: Ueber *o*-Kresolsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bei gewöhnlicher Temperatur in der Hauptsache *o*-Phenolsulfonsäure, bei höherer Temperatur, etwa bei 90—100°, nur *p*-Phenolsulfonsäure⁴⁾, die sich auch aus *o*-Phenolsulfonsäure⁵⁾ beim Erhitzen mit Schwefelsäure bis auf 100° bildet. Ich nahm mir vor, festzu-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1137.

²⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 38.

³⁾ Centralblatt 87, 1345.

⁴⁾ Diese Berichte II, 330.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 64.