

98. C. Scheibler: Ueber das Betain, eine im Saft der Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) vorkommende Pflanzenbase.

Im Jahre 1866 kündigte ich an*), daß im Saft der Zuckerrüben eine Pflanzenbase enthalten sei, welche wegen ihrer großen Löslichkeit sich besonders in den Melassen angehäuft vorfinde und aus diesen leicht in größerer Menge erhalten werden könne.

Meine bald darauf erfolgende Uebersiedelung von Stettin nach Berlin, die Einrichtung eines Laboratoriums hierselbst, sowie andere Berufsgeschäfte gestatteten mir längere Zeit hindurch nicht die begonnenen Arbeiten fortzusetzen, so daß es mir jetzt erst möglich ist weitere Nachrichten über diese Pflanzenbase zu geben.

Ich habe die Base sowohl aus frisch-gepresstem Rübensafte, als besonders auch in größerer Quantität aus Melasse dargestellt und dabei folgende Methode angewandt:

Frisch gepresster Rübensaft wird stark mit Salzsäure angesäuert, mit einer Lösung von phosphowolframsaurem Natron in geringer Menge versetzt und der entstehende Niederschlag, der coagulirtes Eiweiß, Farbstoffe, Rübenfasern und eine geringe Menge der Base enthält, ohne Zeitverlust sogleich mittelst eines Faltenfilters entfernt. Dem Filtrate setzt man dann eine neue Quantität des Fällungsmittels zu und läßt 8 bis 10 Tage stehen. Es scheidet sich an den Gefäßwänden und am Boden allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab, von dem man, wenn die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, die Flüssigkeit decantirt. Den Niederschlag spült man mit wenig Wasser ab und behandelt ihn mit Kalkmilch, wodurch unlöslicher phosphowolframsaurer Kalk entsteht, während das Betain in Lösung geht. Diese wird abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen und aus dem Filtrate der gelöste Kalk durch Kohlensäure entfernt. Beim Abdampfen der kalkfreien Lösung erhält man alsdann das unreine Betain, welches beim Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, worin ein flockiger Körper und mitgefällte Kalisalze ungelöst bleiben, in Krystallen erhalten wird, die sich mit Thierkohle leicht vollkommen reinigen lassen.

Verwendet man Melasse zur Darstellung des Betains, so versetzt man die mit etwa 2 Volumtheilen Wasser verdünnte und stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung derselben zunächst mit einer nur geringen Menge des Fällungsmittels, wodurch man einen ersten Niederschlag erhält, der hauptsächlich Farbstoffe und Unreinigkeiten enthält und zu beseitigen ist. Das Filtrat hiervon liefert dann beim völligen Ausfällen einen zweiten reineren Niederschlag, mit dem man verfährt, wie vorhin beim Rübensafte angegeben wurde.

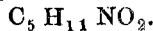
*) Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, Bd. XVI. S. 229; auch Zeitschr. für Chem. Bd. 9. S. 279.

Die zu diesen Fällungen erforderliche phosphowolframsaure Natronlösung erhält man durch Auflösen des sogenannten zweifachwolframsauren Natrons in gewöhnlicher Phosphorsäure, was unter Wärmeentwicklung erfolgt, und Versetzen der Lösung mit Salzsäure, wodurch eine Fällung entsteht, von der man die klare Lösung, welche das zu benutzende Fällungsmittel ist, abgibt.

Das Betaïn krystallisirt aus starkem Alkohol in großen, schön glänzenden Krystallen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft bald zu einem farblosen Syrup zerfließen. Bei 100° C., sowie beim Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, wobei sie alles Wasser verlieren.

In Wasser ist das Betaïn ungemein leicht löslich; die bei 25° C. gesättigte Lösung zeigte ein spec. Gew. = 1.1177 und einen Gehalt an wasserfreier Base von 61.8 pCt.*). Diese gesättigte Lösung übte auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung aus. Das Betaïn reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist geruchlos**) und schmeckt süßlich kühlend. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entwickelt zuerst den Geruch nach Trimethylamin, dann den nach verbrennendem Zucker und hinterläßt zuletzt eine voluminöse, schwer aber vollständig verbrennende Kohle.

Die Analysen der freien bei 100° C. entwässerten Base, sowohl der aus Rübensaft als der aus Melasse erhaltenen, führten in Uebereinstimmung mit den Analysen des salzsauren Salzes und der Chlorgold-Verbindung zu der folgenden einfachsten Formel:



Für das krystallisirte, nicht getrocknete Betaïn ergibt sich aus den Krystallwasserbestimmungen die Formel:



Das salzsaure Salz: $C_5 H_{11} NO_2, HCl$ und ebenso das schwefelsaure Salz bilden prachtvoll krystallisirende luftbeständige Krystalle; das salpetersaure Betaïn krystallisirt in zerfließlichen Nadeln.

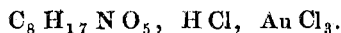
Die Chlorgold-Verbindung $C_5 H_{11} NO_2, HCl, Au Cl_3$ krystallisirt in schönen dünnen Nadeln oder Plättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem dagegen leicht löslich sind. Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Betaïn zwei Verbindungen, die sich vielleicht nur durch einen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden. Auch die Chloride des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks geben gutkrystallisirende Doppelsalze.

*) Eine Zuckerlösung von diesem spec. Gew. würde bei genannter Temperatur nur 27.2 pCt. Zucker enthalten, das Betaïn ist also bedeutend (um mehr als das Doppelte) speciësch leichter als Zucker.

**) Einige der früher von mir [(a. a. O.) angegebenen Eigenschaften, als: „alkalische Reaction, moschusähnlicher Geruch etc.“ fanden sich bei der völlig mit Thierkohle gereinigten Base nicht mehr, sie wurden offenbar durch anhängende Verunreinigungen bedingt.

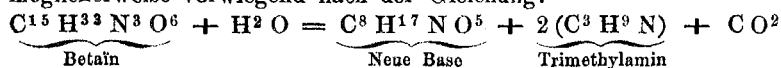
Versuche, das Betaïn mittelst Chromsäure zu oxydiren, führten zu keinem Resultat, es wird von diesem Oxydationsmittel nicht im Geringsten angegriffen oder verändert. Ebenso wenig zeigte concentrirte Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127° C.) beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 210° C. eine Einwirkung auf Betaïn, bei 220° C. zersprangen stets die Röhren.

Kocht man das Betaïn mit Kalihydrat und wenig Wasser, so zerlegt es sich in verschiedene Basen, von welchen ich mit Bestimmtheit bis jetzt zwei ihrer Zusammensetzung nach ermittelt habe. Die Zerlegung geht unter Aufschäumen vor sich, wobei Trimethylamin überdestillirt. Sobald die Masse ruhig kocht und die Trimethylaminentwicklung aufhört, läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne und extrahirt die rückständige, farblose Salzmasse mit kochendem absoluten Alkohol. Die salzsauren Salze der entstandenen nicht flüchtigen Basen gehen in Lösung und werden nach Entfernung des Alkohols für sich gewonnen. Man löst dieselben nochmals in absolutem Alkohol, um etwas Chlorkalium zu entfernen. Beim Ausfällen ihrer Lösung mit Goldchlorid entsteht ein in der Kälte schwerlösliches, schön krystallisirendes Goldsalz, welches sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisiren und rein darstellen läßt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure ein anderes, leichter lösliches, Krystallwasser enthaltendes Salz in großen Krystallen, die über Schwefelsäure verwittern; ich habe letzteres noch nicht in hinreichender Menge und nicht genügend rein erhalten, um es untersuchen zu können. Die Analysen des zuerst gedachten schwerlöslicheren Goldsalzes führten zu der Formel:



Das bei der Zerlegung mit Kali abdestillirte Trimethylamin wurde in die Platinverbindung übergeführt und diese analysirt, wobei Zahlen erhalten wurden, die mit den theoretisch berechneten gut übereinstimmen. Dafs diese flüchtige Base wirklich Trimethylamin und nicht ein Isomeres desselben ist, hat Hr. Prof. A. W. Hofmann die Güte gehabt, unzweifelhaft festzustellen, sowohl durch Ueberführung der Base in Tetramethylammoniumjodid mittelst Jodmethyl, als auch durch das von ihm aufgefundene Unterscheidungsmittel tertiärer Basen von primären und secundären (diese Berichte I. 171), wobei die Base nicht in ein Senföl verwandelt werden konnte.

Das Verhalten des Betaïns gegen Kalihydrat scheint anzudeuten, dafs die oben als einfachster Ausdruck der Analysen gegebene Formel vielleicht verdreifacht werden mufs, und könnte die Spaltung dann möglicherweise vorwiegend nach der Gleichung:



vor sich gehen, was ich durch weitere Untersuchungen näher festzustellen gedenke.

Das Betaïn ist isomer oder polymer mit einem trimethylirten Glycolamid, mit dem Butalanin, dem Lactamethan u. s. w., sowie auch mit den. in neuester Zeit von Liebreich (diese Berichte, II., 167) dargestellten Oxyneurin. Mit letzterem hat es in vielen Beziehungen groÙe Aehnlichkeit, obgleich es mir nicht wahrscheinlich ist, dafs es mit demselben identisch ist. Ich hoffe binnen Kurzem eingehendere Untersuchungen über das Betain, seine Zersetzungsproducte und die Beziehungen zu seinen Isomerien veröffentlichen zu können und werde dann auch die analytischen Zahlenbelege geben.

99. C. Scheibler: Zur Analyse der Gold- und Platinsalze organischer Basen.

Für das Studium der organischen Basen ist meist die Untersuchung der Gold- und Platinsalze derselben von Wichtigkeit. Die metallischen Bestandtheile dieser Salze werden im metallischen Zustande abgeschieden und gewogen, indem man entweder den organischen Bestandtheil und das Chlor durch Glühen entfernt, oder die Metalle mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abscheidet, die beim Glühen das reine Metall hinterlassen. Im ersteren Falle geht die Substanz verloren, im andern ist eine gleichzeitige Bestimmung des Chlors nicht möglich.

Ich habe nun seit längerer Zeit eine Methode in Gebrauch, bei der sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch die gleichzeitige Chlorbestimmung, welche als Controlle für die Bestimmung des Goldes oder Platins, sowie zur Vervollständigung der Analyse von Nutzen ist, sich ausführen läÙt.

Diese Methode besteht darin, dafs man eine abgewogene Quantität des Gold- oder Platinsalzes in Wasser löst oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendirt und mit metallischem Magnesium in Berührung bringt, wobei das Gold oder Platin im metallischen Zustande unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man operirt in der Kälte, oder bei schwerlöslichen Salzen auf dem Wasserbade; man kann auch die Flüssigkeit ansäuern, jedoch mit einer Säure, die nicht Salzsäure sein darf, falls man neben dem Metall noch eine Chlorbestimmung vornehmen will. Zur Abscheidung der Metalle verwendet man am besten das im Handel vorkommende Band-förmige Magnesium, welches hinreichend rein ist.

Die mittelst Magnesium abgeschiedenen Metalle lassen sich leicht durch Decantation durch ein Filter auswaschen; ist dies geschehen,