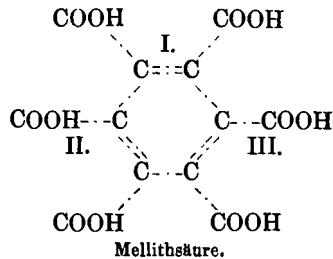


Chrysen (aus den drei Benzolringen I, II, III. unter H-Austritt entstanden).



Mellithsäure.

45. C. Scheibler: Ueber das Betaïn und seine Constitution.

(Vorgetragen vom Verf.)

In der Sitzung vom 14. Juni v. J. (diese Berichte II, S. 292) theilte ich mit, dass der von mir im Jahre 1866*) im Saft der Zuckerrüben entdeckten Pflanzenbase, der ich den Namen Betaïn gab, im wasserfreien Zustande die Formel $C_3H_{11}NO_2$ zukommt, und machte darauf aufmerksam, dass sie in vielen Beziehungen mit dem inzwischen von O. Liebreich dargestellten Oxyneurin grosse Aehnlichkeit besitze, worüber ich in nächster Zeit weitere Untersuchungen zu geben versprach.

Die Wahrscheinlichkeit einer Identität des Betaïns mit dem Oxyneurin fand eine besondere Stütze in der von mir beschriebenen Spaltung des Betaïns beim Schmelzen mit Kalihydrat, wobei unter Aufschäumen reines Trimethylamin in grosser Menge überdestillirte.

Wie ich bereits in einer Notiz in der Zeitschrift des Vereines für die Rüben-Industrie (Januarheft 1870, S. 20) mittheilte, habe ich nun in der That gefunden, dass der Körper, welcher bei der Einwirkung des Trimethylamins auf Monochloressigsäure entsteht, mit dem Betaïn völlig identisch ist, letzteres also auch mit dem Oxyneurin, welches in gleicher Weise synthetisch erhalten wurde, dieselbe Constitution besitzen muss.

Die Identität der aus der Monochloressigsäure erhaltenen Base mit dem Betaïn wurde, wofür weiter unten die Belege folgen, durch die Chlorbestimmung des salzsauren Salzes, sowie durch eine vollständige Analyse der Goldverbindung nachgewiesen und sie ergibt sich auch aus der Vergleichung der Krystallform der salzsauren Salze.

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen gebe ich im Nachstehenden einige weitere Notizen über das Betaïn, sowie die bisher nicht veröffentlichten analytischen Zahlenbelege.

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

Was zunächst die von mir (Berichte II, 292) beschriebene Gewinnung des Betaïns aus Rübensaft oder Melasse anbetrifft, so empfiehlt es sich, diese Flüssigkeiten zunächst mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei in geringem Ueberschusse zu versetzen, um verschiedene Bleisalze und mit diesen vorhandene Farbstoffe etc. zu fällen, welche der Reinigung des später abzuschheidenden Betaïns Schwierigkeiten bereiten würden. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird dann mittelst verdünnter Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit und aus dem hiervon getrennten sauren Filtrat in der früher angegebenen Weise das Betaïn mit phosphorwolframsaurem Natron gewonnen.

Betaïn. Bei den Analysen der durch Austrocknen bei 100° C., oder durch mehrtägiges Verweilen über Schwefelsäure in der Leere entwässerten freien Base, wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. Betaïn aus Rübensaft. 0,6670 Grm. Substanz lieferten 0,5640 Grm. H^2O und 1,2506 Grm. CO^2 ;
- II. Desgl. 0,7275 Grm. ergaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,5935 Grm. Pt;
- III. Betaïn aus Melasse. 0,4384 Grm. Substanz lieferten 0,3730 Grm. H^2O und 0,8289 Grm. CO^2 ;
- IV. Desgl. 0,6052 Grm. Substanz ergaben 0,5392 Grm. H^2O und 1,1320 Grm. CO^2 ;
- V. Desgl. 0,2205 Grm. Substanz gaben 0,1831 Grm. Pt, entsprechend 0,025893 Grm. N;
- VI. Desgl. 0,4430 Grm. Substanz lieferten 0,3671 Grm. Pt oder 0,051913 Grm. N.

Die Formel $C_5 H_{11} NO_2$ verlangt:

	berechnet:	gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	51,28	51,14	—	51,56	51,01	—	—
H	9,40	9,39	—	9,45	9,90	—	—
N	11,97	—	11,54	—	—	11,74	11,72

Für das krystallisirte wasserhaltige Betaïn wurden in Betreff des Krystallwassers folgende Zahlen erhalten:

- I. Betaïn aus Rüben. 0,7874 Grm. krystallisirten, zwischen Papier gepressten Betaïns hinterließen beim Trocknen zwischen 110 und 115° C. 0,6670 Grm.; Wasserverlust also 0,1204 Grm.;
- II. Betaïn aus Melasse. 0,5731 Grm. Substanz verloren 0,0848 Grm. Wasser.

Die Formel $C_5 H_{11} NO_2 + H_2O$ verlangt:

	berechnet:	gefunden:	
		I.	II.
H^2O	13,33	15,3	14,8 pCt.

Die außerordentliche Hygroscopicität der freien Base erklärt, weshalb bei diesen Wasserbestimmungen eine grössere Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen Krystallwassergehalt nicht wohl erwartet werden konnte.

Chlorwasserstoffsäures Betaïn. Dieses schöne, wasserfreie und völlig luftbeständige Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. Salz aus Betaïn des Rübensaftes. 0,3990 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3094 Grm. H₂O und 0,5793 Grm. CO₂;
- II. Desgl. 0,6248 Grm. lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,3924 Grm. Pt;
- III. Salz aus Betaïn der Melasse. 0,4096 Grm. lieferten 0,3080 Grm. H₂O und 0,5878 Grm. CO₂;
- IV. Desgl. 0,4400 Grm. Substanz ergaben 0,3290 Grm. H₂O und 0,6324 Grm. CO₂;
- V. Desgl. 0,3855 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,2509 Grm. Pt.;
- VI. Desgl. 0,9434 Grm. Substanz lieferten 0,8777 Grm. AgCl;
- VII. Desgl. 0,2340 Grm. Substanz ergaben 0,2194 Grm. AgCl;
- VIII. Salzsäures Betaïn aus Monochloressigsäure. 0,5215 Grm. Substanz lieferten 0,4892 Grm. AgCl.

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel



welche verlangt:

	berechnet:	gefunden:							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	39,09	39,59	—	39,14	39,20	—	—	—	—
H	7,82	8,61	—	8,35	8,31	—	—	—	—
N	9,12	—	8,88	—	—	9,20	—	—	—
Cl	23,13	—	—	—	—	—	23,02	23,19	23,21

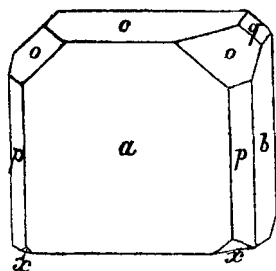
Die Form der Krystalle des salzsauren Betaïns hatte Herr Dr. P. Groth die Güte zu bestimmen und theilte derselbe mir über seine Messungen folgendes mit:

Krystallsystem monoklinisch. Axenverhältniss (der Klinodiag.: Orthodiag.: Verticalaxe):

$$a : b : c = 1,2690 : 1 : 0,8167$$

$$\beta = 83^\circ 13', 1.$$

Die farblosen Krystalle sind bis 10^{mm} lang und breit, dick, tafelförmig nach $a = \infty P \infty$; sie zeigen das Prisma p , die Abstumpfung der stumpfen Kanten desselben b , die schiefe Basis c , die vordere Hemi-



pyramide o, seltener das Klinodoma q und die abgeleitete hintere Hemipyramide x. Die nebenstehende Figur ist ein Krystall mit allen diesen Flächen in der gewöhnlichen Ausbildung, zuweilen sind die Flächen a, c und eine von o unregelmässig vorherrschend. Ausser den Flächen q und x sind alle anderen mit dem Reflexions-Goniometer recht genau zu messen.

Die Zeichen der vorkommenden Flächen (nach Naumann) sind:

$a = \infty P \infty$, $b = \infty P \infty$, $c = oP$, $p = \infty P$, $o = -P$, $x = + 2P 2$, $q = P \infty$.

Die Resultate der Messungen der Kantenwinkel sind die folgenden:

	berechnet:	beobachtet:
$p : p$ (an a) =		*76° 52,6
$p : a$	128° 26,3	128 23,0
$p : b$	141 33,7	141 32,0
$p : c$		*94 12,6
$a : c$	96 46,9	96 44
$o : o$ (vorn)	114 6,8	
$o : a$	120 43,0	120 37,5
$o : b$	122 56,6	122 54,8
$o : c$		*136 10,8
$o : p$	138 1,8	138 1,5
$q : q$ (über c)	101 55,0	
$q : b$	129 2,5	129 5 ungef.
$q : c$	140 57,5	141 8 -
$q : o$	154 32,7	154 45 -
$x : a$	132 21,6	133° ungef.
$x : o$	106 55,4	106 -

Spaltbarkeit ziemlich deutlich nach dem Klinopinakoid $\infty P \infty$, undeutlich nach q und c.

Die Krystalle des aus der Monochloressigsäure synthetisch dargestellten chlorwasserstoffsäuren Betaïns sind mit den obigen vollkommen identisch.

Betaïchlorid-Goldchlorid. Die von mir in schönen wasserfreien Krystallen dargestellte Chlorgoldverbindung des Betaïns, welche ich in meiner früheren Mittheilung (a. a. O. S. 293) beschrieb, und der ich die Formel $C_5 H_{11} N O_2, HCl, AuCl_3$, gab, hat bei den Analysen folgende Zahlen gegeben:

- I. Goldsalz aus Betaïn der Melasse. 0,2890 Grm. gaben 0,0760 Grm. H_2O und 0,1399 Grm. CO_2 ;
- II. Desgl. 0,5094 Grm. gaben 0,1234 Grm. H_2O und 0,2427 Grm. CO_2 .

- III. Desgl. 0,4083 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1767 Grm. Au.
- IV. Desgl. 0,5958 Grm. mit Magnesiummetall zerlegt*), lieferten 0,7444 Grm. AgCl und 0,2564 Grm. Au.
- V. Desgl. 0,9916 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,2153 Grm. Pt.
- VI. Goldsalz aus dem Betaïn der Monochloressigsäure. 0,2908 Grm. gaben 0,0738 Grm. H₂O und 0,1398 Grm. CO₂.
- VII. Desgl. 0,4033 Gramm lieferten mit Magnesium zerlegt 0,5053 Grm. AgCl und 0,1727 Grm. Au.

Die Formel C₅H₁₁NO₂, HCl, AuCl₃ verlangt:

	berechnet:	gefunden:						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	13,15	13,20	13,00	—	—	—	13,11	—
H	2,63	2,92	2,69	—	—	—	2,82	—
N	3,07	—	—	—	—	3,07	—	—
Cl	31,14	—	—	—	30,91	—	—	31,00
Au	42,98	—	—	43,27	43,03	—	—	42,82

Von Salzen des Betaïns habe ich ausser den früher besprochenen und den vorstehend aufgeführten noch einige andere dargestellt, welche für Rübenzuckerfabrikanten ein Interesse haben dürften, nämlich diejenigen solcher Säuren, welche sich im Rübensafte finden. Für jetzt will ich nur kurz erwähnen, dass das dreibasisch phosphorsaure, sowie das neutrale und saure oxalsaure Salz in wohl charakterisirten schönen Krystallen erhalten wurde, während die Salze der Citronensäure, Aepfelsäure und Weinsäure zu syrupartigen oder hygroscopischen Massen eintrockneten. Näheres über die ersteren Salze, sowie die Bestimmungen und Messungen der Krystalle derselben, welche Herr Dr. P. Groth ebenfalls die Güte hatte, auszuführen, werde ich in einem der nächsten Hefte dieser Berichte veröffentlichen.

Die Thatsache, dass die Zuckerrüben einen Körper enthalten, der in nahen Beziehungen steht zu einem aus der Gehirnsubstanz der Thiere sich ableitenden Körper, dem Neurin, scheint mir in pflanzenphysiologischer Hinsicht der höchsten Beachtung werth und liefert eine Begründung zu einer Mittheilung, die ich am 7. Mai vorigen Jahres auf der General-Versammlung des Vereines der Rübenzuckerfabrikanten zu Breslau (Zeitschrift dieses Vereines Bd. XIX., S. 425) machte, woselbst ich gelegentlich der Besprechung des Betaïns sagte:

„Sowie es in dem Nervensystem der Thiere einen eigenthümlichen und äusserst complicirten Körper giebt, das Protagon, welcher beim Eingriff gewisser chemischer Reagentien

*) Nach der von mir (diese Berichte II. S. 295) beschriebenen Methode.

leicht in eine Base, Phosphorsäure, organische Säuren und Zucker zerfällt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch in der Rübe ein derartig complicirter, leicht zerfallender Körper vorkommt, dessen eines Zersetzungsprodukt die von mir aufgefunden Base ist, und als dessen anderes Zersetzungsprodukt sich Säuren vorfinden, wozu wahrscheinlich Oxalsäure zählt.“

Das längst bekannte, oft besprochene, aber immer noch unerklärte Auftreten von Oxalsäure während der Verarbeitung der Rüben, insbesondere der unreifen in den Fabriken, dürfte hiermit im Zusammenhange stehen und ich zweifle nicht, dass es auch gelingen wird, in vielen anderen Pflanzensäften dem Betaïn gleiche oder ähnliche Körper nachzuweisen, wobei das von mir empfohlene Fällungsmittel, die Phosphorwolframsäure, voraussichtlich treffliche Dienste leisten wird.

Was das Vorkommen des Betaïns in den Rübensäften anbetrifft, so will ich für jetzt nur kurz hervorheben, dass eine während des letzten Sommers von mir durchgeführte Arbeit das bemerkenswerthe Resultat ergeben hat, dass die Rüben in den ersten Stadien ihrer Vegetation reicher an Betaïn sind, als reife, und dass die Menge des Betaïns beständig abnimmt, in dem Maasse der Zuckergehalt bei zunehmender Reife steigt. Junge, am ersten Juli geerntete Rübchen ergaben einen Saft, der etwa $\frac{1}{4}$ pCt. Betaïn enthielt, während reife Rüben desselben Feldes (Zuckerfabrik Bahrendorf bei Magdeburg) am 1. October einen Saft mit nur noch $\frac{1}{10}$ pCt Betaïn lieferten. In Uebereinstimmung hiermit zeigten die Füllmassen und Melassen verschiedener Fabriken, die wegen ihrer klimatischen Lage mehr oder weniger reife Rüben zur Verarbeitung bringen, einen sehr wechselnden Gehalt an Betaïn, wie sich aus einer Arbeit, die ich in Verbindung mit einem meiner Schüler, Herrn Coqui, gegenwärtig durchführe, ergibt.

Die Thatsache, dass das Betaïn wegen seiner Hygroscopicität und grossen Löslichkeit sich in den Mutterlaugen vom Rübenzucker, d. i. in den Melassen anhäuft und in diesen oft bis zu 3 Procenten und darüber zu finden ist, so wie der Umstand, dass die Rübenmelassen in vielen Fabriken statt auf Spiritus verarbeitet zu werden, zur Verfütterung an Thiere gelangen, liess es wünschenswerth erscheinen, festzustellen, ob das Betaïn giftige Eigenschaften besitze. Herr Dr. O. Schultzen, der meinem Wunsche entsprechend die grosse Freundlichkeit hatte, in dieser Beziehung einige Versuche anzustellen, theilte mir über dieselben Folgendes mit:

„Mehrere Versuche, welche ich mit dem Betaïn anstellte, haben übereinstimmend ergeben, dass dasselbe in keiner Weise giftig wirkt, ja keinerlei wahrnehmbare Einwirkung auf das Befinden eines Thieres hat, selbst wenn es in grossen Dosen,

z. B. 1 Gramm auf einmal direkt ins Blut (eines Kaninchen) gebracht wird.“

Ueber die Produkte der Einwirkung einer sehr concentrirten Kalilösung auf das Betain, worüber ich schon in meiner früheren Mittheilung (II. S. 294) eine Notiz gab, hoffe ich bald Ausführlicheres geben zu können.

46. O. Liebreich: Ueber die Identität des Oxyneurin mit dem Betain.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es musste im Interesse physiologisch chemischer Kenntnisse liegen, ob die aus der Zuckerrübe dargestellte Base, das Betain, mit der durch Oxydation des Trimethyloxäthylammonium gewonnenen Base identisch sei. Da Hr. Scheibler zugleich einen Vortrag über das Betain angemeldet hat, und mir persönlich die Untersuchung über diesen Nachweis gestattet hat, so gebe ich die Daten, welche mich zur Ueberzeugung der Identität beider Körper führen mussten.

Die Darstellung des Betain geschah in einer von der Scheiblerschen Methode abweichenden Weise, da das Betain in der Zuckerrübe nicht frei oder als Salz, sondern in festerer Verbindung, ähnlich wie es beim Neurin der Fall ist, vorzukommen scheint. Versetzt man nämlich die mit Salzsäure angesäuerte Melasse direkt mit Goldchlorid, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, den man in guten Krystallen umkrystallisirt erhalten kann; beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhält man eine absolut klare Lösung, die jedoch beim Eindampfen einen fortwährend sich zersetzenden Syrup giebt. Erst nachdem man wiederholentlich mit neuen Portionen Salzsäure abgedampft hat, krystallisirt das salzsaure Betain heraus, auch bei der direkten Behandlung der alkalisch gemachten Melasse mit Alkohol gelingt es nur ganz geringe Mengen einer Base zu extrahiren.

Ich ging deshalb zu einer andern Methode über, die, falls das Betain mit dem Oxyneurin identisch sein sollte, zum Ziele führen musste. Ich kochte die Melasse, mit Wasser verdünnt, 12 Stunden mit Barythydrat, filtrirte nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, und erhielt beim Abdampfen eine der Melasse ähnliche Masse. Diese wurde mit Alkohol extrahirt und zu dem eingeeengten alkoholischen Extract direkt eine alkoholische Lösung von Chlorzink hinzugesetzt. Der reichlich entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in wässriger Lösung mit Barytwasser gefällt. Die vom niedergeschlagenen Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt entsprechend Chlorbaryum; das Baryum wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Beim Abdunsten des Filtrates krystallisirt dann das salzsaure Salz des Betain's heraus.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle hatte Hr. Prof.