

Anthrachinonylen-2.6-dihydrazin.

5 g 2.6-Dichlor-anthrachinon (Schmp. 280—282°) wurden mit 6 g Hydrazinhydrat und 130 ccm Pyridin im Druckrohr 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die abgeschiedenen, braunroten Nadeln wurden erst mit Xylol, dann mit Pyridin ausgekocht und waren nun chlorfrei. Ausbeute 5 % der Theorie. Schmp. über 360°.

0.1511 g Sbst.: 27.6 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 20.82. Gef. N 20.65.

Es ist in den üblichen organischen Solvenzien schwer löslich. Pyridin löst in der Hitze wenig mit gelber Farbe. In dieser Lösung reduziert es ammoniakalische Silberlösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelboranger Farbe, die auf Zusatz von Borsäure sich nicht ändert.

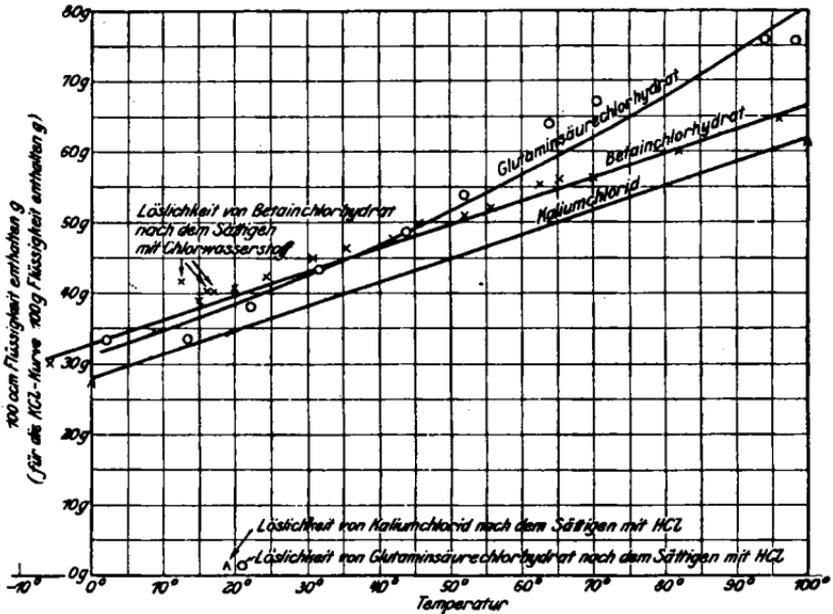
279. H. Stoltzenberg: Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe. — Trennung von Glykokoll, Betain und Glutaminsäure. — Nichtvorkommen von Betain unter den Spaltprodukten einiger Eiweißkörper.

(Eingegangen am 3. Juli 1912.)

Betain ist ein wesentlicher Bestandteil des Zuckerrübensaftes und sammelt sich in den Mutterlaugen der Zuckerrübenfabrikation, den Melassen und Schlempen, an. Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung dienen die fast völlig saccharosefreien Abläufe der Entzuckerungsanstalten oder Melassebrennereien. Diese Schlempen bestehen aus Alkalisalzen, Kohlehydraten, leicht löslichen Nichtzuckerstoffen, deren Natur zum Teil noch nicht erforscht ist, Glutaminsäure und Betain. Das neue Verfahren beruht auf dem Verhalten dieser Bestandteile gegen Chlorwasserstoff und Alkohol. Wird in eine Schlempe geeigneter Konzentration Chlorwasserstoff geleitet, so werden die Alkalisalze in Chloride verwandelt und schließlich gefällt. Glutaminsäure bildet das schwer lösliche Hydrochlorid und fällt ebenfalls aus. Die Kohlehydrate werden in Huminsubstanzen verwandelt und scheiden sich auch aus. Gelöst bleiben die leicht löslichen Nichtzuckerstoffe und Betain-hydrochlorid. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zum dicken Sirup eingedampft. Dann wird Alkohol zugesetzt, um das in Alkohol schwer lösliche Betainhydrochlorid auszufällen.

Über die für die Trennung wichtigen Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumchlorid, Glutaminsäure-hydrochlorid und Betain-

hydrochlorid geben die nebenstehenden Kurven Aufschluß ¹⁾. Die Löslichkeitskurven der drei Salze in Wasser liegen dicht beisammen.



- × Löslichkeit von Betainhydrochlorid in Wasser
- » » Glutaminsäurehydrochlorid in Wasser
- ∨ » » Kaliumchlorid in Wasser (Landolt-Börnstein).

Wird Chlorwasserstoff in die Lösung von Kaliumchlorid eingeleitet, so fällt die Löslichkeit von 34 Tln. (20°) bis auf 1.9 Tle. Bei Glutaminsäurehydrochlorid fällt die Löslichkeit beim Sättigen mit Chlorwasserstoff von 38 Tln. (20°) bis auf 1.4 Tle. (bei 20°). Anders verhält sich Betainhydrochlorid. Bei diesem Salze steigt die Löslichkeit von knapp 40 bis auf 41 Tle. (bei 20°). Betainhydrochlorid unter-

¹⁾ Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Überschuß der Salze in Wasser im weiten Reagirrohr, das in einen Topf voll Wasser tauchte, suspendiert und die Temperatur sehr langsam gesteigert. Ein Strom von Wasserstoff hielt das Salz in steter Bewegung. Von Zeit zu Zeit wurden 5 cc unter Verwendung des Pipettenhütchens (Ch. Z. 36, 378 [1912]) abpipettiert. Bei höheren Temperaturen wurden etwas derbere Krystalle im graduierten Reagirrohr suspendiert und abgossen. Durch Einleiten von Salzsäure werden die Salze feinkörnig ausgeschieden. In diesem Falle wurde zur Trennung ein Glaswollpfropf im graduierten Reagirrohr sehr langsam herabgedrückt. Beim Lösen der Salze tritt sehr leicht Übersättigung ein, wenn die Temperatur ein wenig schwankt, da die Chlorhydrate bei Temperaturerniedrigung nur langsam ausfallen.

stützt in einem Gemisch der drei Körper die fällende Wirkung des Chlorwasserstoffs und wirkt aussalzend auf die oben erwähnten Salze, so daß die Ausfällung fast quantitativ wird. Die Ausscheidung von Betain-chlorhydrat aus dem zum Sirup eingedickten Filtrate ist ebenfalls fast vollkommen, denn 100 ccm als Alkohol lösen nach den Angaben von E. Schulze¹⁾ 0.27 Tle. Betainhydrochlorid.

Beispiel.

5 kg Entzuckerungsschlempe, spez. Gew. 1.42, die ich der Freundlichkeit des Herrn Raffinerie-Direktors Dr. Baumann vordanke, wurden im geräumigen Stutzen mit 3700 ccm konzentrierter Salzsäure verdünnt, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in der Kälte eingeleitet und der Niederschlag nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte auf einer großen Nutsche mit Koliertuch abgesaugt. Die gut abgepreßte Salzmasse wog feucht 3052 g. Das Filtrat wurde im Wasserbade bei Unterdruck zum Sirup eingeeengt und noch heiß so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis die Masse dünnflüssig war. Nach mehreren Tagen wurde das ausgeschiedene Betainhydrochlorid auf einer großen Nutsche abfiltriert. Ausbeute an feuchtem Rohprodukt 1800 g. Die schwarze Masse wurde mehrmals mit 2 l siedendem 96-proz. Alkohol ausgezogen und die Mutterlauge stets unter Ergänzung des verlorenen Alkohols wieder zum Ausziehen benutzt. Beim Erkalten der Alkoholauszüge schied sich das Betain-hydrochlorid in glänzenden, braunen Blättchen aus. Die ersten Auszüge ließen in der Regel weniger fallen als die späteren. Es wurde solange extrahiert, bis sich aus dem Alkohol beim Erkalten nichts mehr ausschied und der Rückstand nicht mehr sauer schmeckte. Dann wurde der Alkohol eingeeengt und die ausgeschiedenen Krystalle mit dem übrigen Betain-hydrochlorid vereinigt.

Die Ausbeute am 2. Produkt betrug 534 g. Die braune Krystallmasse wurde in 3 l Wasser gelöst, mit etwa 40 g Tierkohle bis zur völligen Entfärbung gekocht und das Filtrat, sowie die zum Auskochen der Tierkohle benutzte Menge Wasser bei Unterdruck mit Capillare bis zur reichlichen Krystallisation eingedampft. Dann wurden Krystalle und Mutterlauge mit wenig absolutem Alkohol in ein Krystallisationsgefäß gespült und kaltgestellt. Die Mutterlauge der 1. Krystalle wurde wiederum eingedampft. Gesamtausbeute an schneeweißem, grobkrystallinischem, reinem Produkt 433 g.

II. Trennung von Betain, Glykokoll und Glutaminsäure.

Solange man über die Rolle, die das Betain in den Pflanzensäften spielt, noch nicht klar sieht, ist die Vermutung nicht auszuschließen, daß diese methylierte Aminosäure in Beziehung zu dem Pflanzeneiweiß stehen könne. Bisher ist noch kein Eiweißkörper gefunden worden, der Betain als Baustein enthielte, doch kann bei den üblichen Methoden der Eiweißaufspaltung Betain leicht übersehen werden. Sein Ester

¹⁾ H. 60, 173 [1909].

konnte durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung bisher noch nicht gewonnen werden, und die Fällung mit Phosphorwolframsäure ist träge und unvollständig. Die oben geschilderten Löslichkeitsverhältnisse gestatten eine bequeme Prüfung von Eiweißkörpern auf Betain bei der Salzsäure-Hydrolyse. Die betreffenden Eiweißkörper werden nach der Hydrolyse von den Huminsubstanzen getrennt; nach dem Einengen wird das Glutaminsäure-hydrochlorid gewonnen. Das Filtrat wird zum Sirup eingedampft und noch heiß mit absolutem Alkohol gemischt. Läßt man es in diesem Zustande mehrere Tage kalt stehen, so scheidet sich das Betain als Hydrochlorid ab. Die weitere Verarbeitung ist die übliche. Es wird Chlorwasserstoff eingeleitet, verestert und Glykokollester-hydrochlorid gewonnen.

Um einen Überblick über die zu erwartenden Ausbeuten zu gewinnen, habe ich ein Gemisch von 5 g Glykokoll, 6.58 g Betain-hydrochlorid (5 g Betain entsprechend) und 6.58 g Glutaminsäure-hydrochlorid (5.3 g Glutaminsäure entsprechend) bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst (etwa 120 ccm). Die Mischung blieb beim Stehen im Eisschrank klar. Nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff fielen 5.0145 g Glutaminsäure-chlorhydrat aus, die, ohne weitere Reinigung getrocknet, 8.2 und 8.5% Stickstoff besaßen (ber. 7.7%). Die Krystalle hatten den charakteristischen Geschmack des Glutaminsäure-hydrochlorids. Wahrscheinlich waren sie durch Glykokoll-hydrochlorid ein wenig verunreinigt. Das klare Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup eingengt und mit 30 ccm absolutem Alkohol übergossen. Beim Stehen im Eisschrank fielen über Nacht lange, spießige Krystalle aus, die, mit Alkohol und Äther gewaschen, 4.0721 g wogen. Es lag dem Geschmack nach fast reines Betain-hydrochlorid vor. Gef. 9.2 und 9.3% N, ber. 9.12%. Das Filtrat vom Betain-hydrochlorid wurde wiederum zum Sirup eingedampft, mit der 6-fachen Menge absoluten Alkohols versetzt und Chlorwasserstoff eingeleitet. Da nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank nichts ausfiel, wurde ein Kryställchen von Glykokollester-hydrochlorid zum Impfen zugesetzt. Sofort fiel ein dicker Krystallbrei aus, der, nach eintägigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen, 6.9526 g Glykokollester-hydrochlorid ergab. Der Ester enthielt 10.2% N, ber. 10.1%.

Vom Glykokoll wurden 75%, vom Betain-hydrochlorid 62%, vom Glutaminsäure-hydrochlorid 76% wiedergewonnen. Die Zahlen gleichen den bei der Eiweißhydrolyse gewöhnlich erhaltenen Ausbeutewerten¹⁾.

III. Nichtvorkommen von Betain unter den Spaltprodukten einiger Eiweißkörper.

Nach der oben geschilderten Methode wurden einige Eiweißkörper auf Gehalt an Betain untersucht. Es wurde je 1 kg Ausgangs-

¹⁾ E. Abderhalden und Arthur Weil. H. 74, 445 [1911]; 77, 59 [1912]; Thomas B. Osborne und D. Breese Jones, American Journ. of Physiology 26, 305 [1910]; C. 1910; II, 3, 840.

material verwandt. Bei den tierischen Eiweißkörpern war Betain als Baustein kaum anzunehmen und wurde auch nicht gefunden. Auch Gliadin (Weizen) enthält kein Betain. Zur Gewinnung von Tyrosin und Cystin wurde bei Seide, Federn und Blut das Hydrolysat nach mehrmaligem Verdampfen mit Wasser zum Vertreiben des Chlorwasserstoffs mit Natronlauge neutralisiert, Tyrosin und Cystin abfiltriert, Chlorwasserstoff zur Fällung des Kochsalzes in das Filtrat eingeleitet und das ausgeschiedene Salz abgetrennt. Die Flüssigkeit wurde zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt. Es schieden sich in allen Fällen geringe Mengen von Alkalisalzen und Chlorammonium aus, aber kein Betain-hydrochlorid. Seide enthält kein Betain, ebenso wenig Gänsefedern, Barten (Grönlandwal), Blut (Pferd defibriert), Gliadin (Weizen). Die Eiweißkörper der Zuckerrübe sollen demnächst untersucht werden.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

280. Johannes Scheiber und Max Knothe: Über das Verhalten von Säuredichloriden gegenüber Ammoniak.

[Mitteilung aus dem Labor. für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Juni 1912.)

Bei der Umsetzung von Säuredichloriden mit Ammoniak haben sich in einigen Fällen Abweichungen von der Regel gezeigt, indem statt der erwarteten Produkte (Amidsäure, Diamid oder Imid) Nitrilsäuren resultierten. So hat sich für Phthalylchlorid der Übergang in *o*-Cyanbenzoesäure feststellen lassen¹⁾. Ferner lieferte das eine der beiden *o*-Sulfo-benzoesäuredichloride *o*-Cyanbenzolsulfosäure²⁾. Sehr wahrscheinlich findet eine ähnliche Reaktion auch beim Succinylchlorid statt³⁾.

Die übliche Deutung des anscheinend anomalen Vorgangs stammt von Hoogewerff und van Dorp. Sie basiert darauf, daß das betreffende unsymmetrisch gedächte Dichlorid mit Ammoniak zunächst

¹⁾ Kubara, Am. 3, 26 [1881]; Auger, A. ch. [6], 22, 303 [1891]; Bl. [2] 49, 345 [1888]; Allendorff, B. 24, 2347 [1891]; Hoogewerff und van Dorp, R. 11, 84 [1892].

²⁾ List und Stein, B. 31, 1650 [1898]; Remsen, Am. 18, 806 [1896]; 30, 247 ff. [1903].

³⁾ Auger, Bl.[2] 49, 345 [1888]; vergl. D. Vorländer, B. 30, 2268 Ann. [1897].