

Eine Verwechslung mit dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Methyl-tetrahydro-isochinolin, dessen Bildung hier nach den Resultaten der Genfer Chemiker möglich wäre, ist ausgeschlossen, da jene Base im Kohlenstoff und Wasserstoff von unserem Analysenbefund um je 1 % abweicht und 25° höher siedet (ihr Pikrat schmilzt erst bei 148—150°). (Ferratini, a. a. O.)

Die Konstanten der verschiedenen Methyl-derivate, die wir jedesmal nach Methoden, welche die Bildung der anderen Methylierungsstufen ausschließen, darstellen konnten, sind folgende:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt			
		Chlorhydr.	Platinat	Pikrat	Jodid
primäres Phenäthylamin	196—198°	216—218°	253—254°	171°	—
sekundäres Monomethyl-derivat	—	156—157°	225—226°	141—143°	113—115°
tertiäres Dimethyl-derivat	204—206° bei 758 mm, T. i. D.	zerfließl.	206—208° (korr.)	133—134°	—
quaternäres Trimethyl-derivat	—	zerfließl.	250°	—	227—230°

Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule zu Hannover.

304. Felix Ehrlich: Über die Gewinnung von Betain-hydrochlorid aus Melasse-Schlempe.

(Eingegangen am 25. Juli 1912.)

Im vorigen Heft dieser Berichte teilt H. Stoltzenberg¹⁾ ein angeblich neues Verfahren zur Gewinnung von Betain-hydrochlorid aus Melasseschlempe mit, das »auf dem Verhalten von Betain usw. gegen Chlorwasserstoff und Alkohol« beruht.

Stoltzenberg vergißt in seiner Arbeit zu erwähnen, daß sein »neues« Verfahren nur eine unwesentliche Abänderung einer mir bereits vor 8 Jahren patentierten Darstellungsmethode bildet, die ebenfalls auf das Verhalten von Betain gegen Chlorwasserstoff und Alkohol basiert ist, nur daß diese Agenzien von mir in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung gebracht werden, was aber von entscheidender Bedeutung für die einfache und bequeme Durchführung des Verfahrens und für die Ausbeute an reiner Substanz ist.

¹⁾ B. 45, 2248 [1912].

Außer in der Patentliteratur¹⁾ habe ich das Prinzip meines Verfahrens an mehreren Stellen²⁾ bekannt gegeben und noch vor kurzer Zeit Hrn. Stoltzenberg persönlich seine Einzelheiten mitgeteilt.

Die bis zum Jahre 1903 bekannt gewordenen Verfahren³⁾ zur Gewinnung von Betain aus den Abfallprodukten der Zuckerindustrie beruhten sämtlich auf der früher von Liebreich und Scheibler entwickelten irrümlichen Anschauung, daß das Betain in Form einer hochmolekularen, Protagon-ähnlichen Verbindung im Rübensaft vorkommt. Dementsprechend bestanden alle früheren Methoden aus einer Reihe von komplizierten Fällungen, z. B. mit Phosphorwolframsäure, Zinksalzen, konzentrierter Schwefelsäure usw., bei denen nur relativ geringe Ausbeuten an reinem Betain erhalten wurden. Diesen umständlichen Operationen gegenüber bedeutete das von mir im Jahre 1903 zum Patent angemeldete Verfahren unzweifelhaft einen wesentlichen Fortschritt, da es zum ersten Male auf sehr einfachem Wege die Extraktion des gesamten Betains aus Melasseschlempe in sehr reiner Form ohne Anwendung besonderer Fällungsmittel gestattete. Wie in der betreffenden Patentschrift näher ausgeführt ist, beruht das Verfahren auf der von mir zuerst gemachten Beobachtung, daß Betain nicht in gebundener Form, sondern frei in der Melasse und Melasseschlempe vorkommt⁴⁾ und aus letzterer besonders einfach und vollständig durch Schütteln mit Alkohol zu gewinnen ist, in dem es sich im Gegensatz zu anderen Schlempe-Bestandteilen schon in der Kälte spielend leicht löst. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist dann erst die technische Darstellung des Betain-hydrochlorids in großem Maßstabe möglich geworden, und heute dürfte es in jahrelanger Praxis seine Brauchbarkeit für die chemische Technik, die danach arbeitet, wohl erwiesen haben⁵⁾.

Die sehr einfache Art der Ausführung des Verfahrens zeigt folgendes Beispiel:

¹⁾ D. R.-P. 157 173 vom 4. März 1904 (nominell auf C. Stiepel lautend).

²⁾ F. Ehrlich, Zentralblatt f. d. Zuckerind. 16, 1271 [1908]; C. 1908, II, 1646; Ch. Z. 73, 661 [1911].

³⁾ Scheibler, B. 2, 292 [1869]; Liebreich, B. 3, 161 [1870]; Frühling und Schultz, B. 10, 1077 [1877]; Stanek, C. 1902, I, 1050.

⁴⁾ Daß Betain hier und in anderen pflanzlichen Eiweißstoffen nicht als Bestandteil des Eiweißes in Frage kommt, ist schon durch die Arbeiten E. Schulzes und seiner Mitarbeiter zur Genüge klargelegt.

⁵⁾ Verfahren der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Diese Fabrik stellt aus Betain-hydrochlorid die pharmazeutischen Präparate Acidol und Acidol-Pepsin her, die als Ersatz für die officinelle Salzsäure Verwendung finden.

1 kg Melasseschlempe (aus Dessau oder Rositz) mit ca. 20 % Wassergehalt wird mit $1\frac{1}{2}$ l Äthylalkohol von 95—96 % in einer Kugelmühle oder in einem ähnlichen geeigneten Schüttel- oder Rührapparat sehr energisch längere Zeit durchgemischt. Nach einigem Stehen setzt sich die ungelöst gebliebene Schlempe als zähe Masse an dem Boden und den Wandungen des Gefäßes ab, und man kann nun davon den nur wenig getrübbten, bräunlichen, alkoholischen Extrakt vollständig abgießen. Aus der alkoholischen Flüssigkeit dampft man eventl. unter Zusatz von Tierkohle und nach erfolgter Filtration den Alkohol ab, den man auf diese Weise vollständig wiedergewinnen und je nach Bedarf wieder zu einer neuen Ausschüttlung von Schlempe verwenden kann. Der aus dem Extrakt gewonnene Sirup wird auf dem Wasserbade scharf eingeeengt. Beim Aufbewahren in einem kühlen Raum schießen daraus häufig dezimeterlange Krystalle von Betain an, die aber infolge der starken Hygroskopizität dieser Substanz bald wieder zerfließen. Um das Hydrochlorid aus dem Sirup zu erhalten, wird dieser am besten mit einem geringen Überschuß von konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei zunächst die geringen Mengen anorganischer Salze ausfallen, die aus der Schlempe in den alkoholischen Extrakt übergegangen sind. Das Filtrat wird darauf weiter eingedampft, bis es zu einem Krystallbrei von Betain-hydrochlorid erstarrt, der nach längerem Stehen unter Kühlung auf Haarfilz scharf abgesaugt wird. Das Rohprodukt liefert bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Äthyl- oder Methylalkohol unter Zusatz von Kohle vollkommen reines Betain-hydrochlorid, das frei ist von anorganischen Salzen, aber auch von Chloriden von Aminosäuren wie Glutaminsäure usw., die sich als solche im Gegensatz zum Betain in kaltem Alkohol nicht lösen und daher beim Ausschütteln in dem Schlempebodensatz verbleiben. Die Reinausbeute an Betain-hydrochlorid beträgt bei vollständiger Aufarbeitung der Mutterlaugen je nach Herkunft der Melasseschlempe 100—120 g, d. h. 10—12 % auf ursprüngliche Schlempe berechnet.

Das hier skizzierte Verfahren zur Gewinnung von Betain-hydrochlorid besitzt gegenüber der direkten Behandlung der Melasseschlempe mit gelöster oder gasförmiger Salzsäure im Überschuß zunächst einmal den Vorteil, daß der Alkohol- und Salzsäure-Verbrauch nur ein geringer ist¹⁾. Ferner ist aber zu beachten, daß man hierbei vor allem die sehr lästige Abscheidung der Huminstoffe vermeidet, die sich sonst bei Einwirkung der Salzsäure auf die Kohlehydrate der Schlempe in großen Mengen bilden, und deren Filtration und Auskochung eine sehr mühselige Operation ist. Ich bin daher schon vor Jahren von dem Verfahren abgegangen, zuerst Salzsäure auf Schlempe einwirken zu lassen, um Betain zu gewinnen, und habe dann die oben beschriebene Darstellungsmethode ausgearbeitet, die außer besseren Ausbeuten größere Reinheit der erhaltenen Betain-Präparate gewährt.

¹⁾ Ganz abgesehen von dem technisch wertvollen Effekt, daß die übrige Melasseschlempe bei der Alkoholextraktion vollkommen unverändert bleibt.

leistet. Denn bei einer Modifikation meines Verfahrens von der Art, wie sie Stoltzenberg angibt, ist es auch zweifelhaft, ob das schließlich gewonnene Betain-hydrochlorid besonders in den späteren Fraktionen nicht noch leicht lösliche Chloride anderer in der Schiempe enthaltener Aminosäuren, wie der Leucine usw., einschließt. Stoltzenberg teilt keine Analysen seiner Präparate mit, doch habe ich selbst früher bei Anwendung des direkten Salzsäureverfahrens immer Substanzen erhalten, die in den leichter löslichen Fraktionen einen vom Betain-hydrochlorid wesentlich abweichenden HCl-Gehalt besaßen.

Was schließlich die Abtrennung des Betains von Glutaminsäure und anderen Aminosäuren anbetrifft, so läßt sich diese nach meinen Erfahrungen viel leichter und bequemer als über die Hydrochloride mit den freien Aminosäuren vornehmen, ähnlich wie dies bei meinem oben angegebenen Verfahren geschieht. Man braucht nämlich nur das annähernd trockne Gemisch von Betain, Glutaminsäure, Glykokoll usw. mit kaltem konzentriertem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit zu schütteln, um sämtliches Betain in Lösung zu bekommen, während die übrigen Aminosäuren ungelöst zurückbleiben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Verwendung des Betain-hydrochlorids für rein chemische Zwecke hinweisen. Betain-hydrochlorid löst sich verhältnismäßig leicht in Wasser und spaltet dabei als Chlorid einer sehr schwachen Base weitgehend hydrolytisch Salzsäure ab, und zwar in stärkerem Maße als die Chloride sämtlicher anderen Aminosäuren. Man kann den Salzsäuregehalt einer solchen Lösung unter Verwendung der üblichen Indicatoren quantitativ mit Alkalilösung austitrieren. Da Betain-hydrochlorid sehr leicht zu reinigen ist, kein Krystallwasser enthält, nicht hygroskopisch und bei 110° unzersetzt zu trocknen ist, außerdem aber ein verhältnismäßig großes Molekül besitzt, habe ich schon vor längerer Zeit in der Zuckerindustrie die Benutzung dieser Verbindung als Urtiter-substanz für die Alkalimetrie vorgeschlagen. Nachstehend seien einige Beispiele hierfür angeführt, bei denen nach meinem obigen Verfahren dargestelltes, zweimal aus Alkohol umkrystallisiertes und bei 110° getrocknetes Betain-hydrochlorid zur Anwendung kam. Als Indicator diente Phenolphthalein.

0.5766 g Betain-hydrochlorid verbrauchten zur Neutralisation 37.6 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. 37.53 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

0.6778 g Betain-hydrochlorid verbrauchten 22.1 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. Ber. 22.08 ccm NaOH.

0.5006 g Betain-hydrochlorid verbrauchten 32.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. 32.6 ccm NaOH.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle die Aufmerksamkeit der organischen Chemiker von neuem auf die Aussichten einer

technischen Verwertung des Betains lenken, von dem nach meiner ungefähren Schätzung in den Abfallprodukten der deutschen Zuckerindustrie allein jährlich Mengen von 80 000 dz ungenutzt verloren gehen.

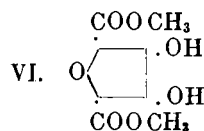
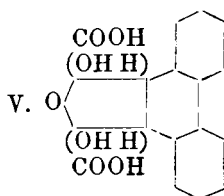
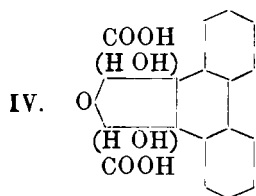
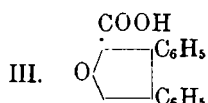
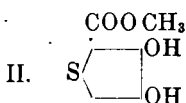
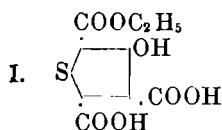
Breslau, Landwirtschaftl.-technologisches Institut der Universität.

305. O. Hinsberg: Über Thiophen- und Furan-Derivate.

(Eingegangen am 27. Juli 1912.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe ¹⁾, wirkt Thio-diglykolsäure-ester auf α -Dicarbonyl-Verbindungen bei Gegenwart von Natriumalkoholat unter Bildung von Thiophenderivaten ein.

Die befolgende Abhandlung bringt einige weitere Beispiele für diese Reaktionsweise durch Verwendung von Glyoxal und Oxomalonsäureester. Als faßbares Reaktionsprodukt entsteht im ersten Falle die bereits bekannte 2.5-Thiophen-dicarbonsäure, im zweiten der Monoäthylester einer 3-Oxy-thiophen-2.4.5-tricarbonsäure (I).



Ferner sind Verseifungsversuche mit dem in der oben zitierten Abhandlung beschriebenen Dioxy-thiophen-dicarbonsäure-methylester gemacht worden.

Der Ester läßt sich durch Mineralsäuren überhaupt nicht in glatter Weise verseifen; behandelt man ihn mit wenig Alkali, so entsteht durch Verseifung einer der beiden Carboxymethylgruppen und darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure der 3.4-Dioxy-thiophen-monocarbonsäure-methylester (II). Beim weiteren Behandeln

¹⁾ B. 43, 902 [1910].