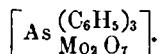


entstehende gelbe, amorphe Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysiert.



$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{AsMo}$. Ber. C 35.42, H 2.48, As 12.29, MoO_3 47.21.

Gef. » 35.93, » 2.95, » 12.59, » 47.14.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

70. H. Stoltzenberg: Gewinnung von Glutaminsäure- und Betain-hydrochlorid aus Melasseschlempe.

Mit einer Bemerkung zu Felix Ehrlichs Arbeit¹⁾.

(Eingegangen am 3. Februar 1913.)

I. Gewinnung von Glutaminsäure-hydrochlorid aus Melasseschlempe.

In diesen Berichten²⁾ habe ich gezeigt, daß durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Entzuckerungs-Schlempe die Alkalien und Glutaminsäure-hydrochlorid gefällt werden. Im Folgenden sei die Gewinnung der Glutaminsäure aus dem Salzgemenge beschrieben.

Aus 5 kg Schlempe (Rositz, spez. Gew. 1.42 mit 269 g Stickstoff) wurden nach Zusatz von 3700 ccm konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Chlorwasserstoffgas 2705 g Salze (feucht von der Nutsche gewogen) mit 83.6 g Stickstoff gewonnen. Dies Salzgemisch wurde im Mörser zerrieben, im 5 l-Kolben mit 2 l abs. Alkohol versetzt, und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, um das Glutaminsäure-hydrochlorid in das leicht lösliche Esterhydrochlorid zu verwandeln. Die Mischung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler im Sieden erhalten, wobei öfters geschüttelt wurde. Nach dem Erkalten wurde auf einer Nutsche von 24 cm Durchmesser abgesaugt und zweimal mit Alkohol gedeckt. Das Filtrat (mit 74.9 g Stickstoff) wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft, mit $2\frac{1}{2}$ l Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren geringer Humin-Mengen (25 g feucht) wurde mit 120 g Tierkohle völlig entfärbt und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades im Vakuum eingedampft. Sobald die Krystallisation einsetzte, wurde der Kolbeninhalt in eine Saugflasche entleert und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in der Kälte eingeleitet. Nach mehrfändigem Stehen hatte sich das Glutaminsäure-hydrochlorid ausgeschieden, das im Vakuum-Exsiccator über Kalistangen und Natronkalk einige Tage getrocknet, 578.2 g weißes Salz mit unangenehmem, noch schwach stechendem Geruch ergab. 538 g hiervon wurden in 450 ccm heißem

¹⁾ B. 45, 2409 [1912]. ²⁾ B. 45, 2248 [1912].

Wasser gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas umgefällt. Es wurden **455.4** g reines Glutaminsäurehydrochlorid gewonnen.

Ber. N 7.65. Gef. N 7.57, 7.60.

Schmelzpunkt beim schnellen Erhitzen 213° korrig.

Die Drehungswerte $[\alpha]_D^{14}$ in 10-prozentiger Salzsäure betragen etwa + 25°.

Nach zweimaligem Umfüllen mit Chlorwasserstoff erhöhte sich die Drehung nur um einen Grad.

0.2131 g in 15 ccm 10-prozentiger HCl drehten die Ebene des pol. Lichtes 0.371° nach rechts. $[\alpha]_D^{15} = + 26.11^\circ$.

0.2328 g in 15 ccm 10-prozentiger HCl drehen die Ebene des pol. Lichtes 0.406° nach rechts. $[\alpha]_D^{15} = + 26.15^\circ$.

Die Reinigung über das Bariumsalz nach M. Siegfried und E. Schutt¹⁾ und darauffolgende Fällung als Hydrochlorid führte nicht zu höheren Werten.

0.1911 g in 15 ccm 10-prozentiger HCl drehten die Ebene des pol. Lichtes 0.314° nach rechts. $[\alpha]_D^{ca. 17} = + 24.65^\circ$. Siegfried und Schutt geben als den höchsten erhaltenen Drehungswert $[\alpha]_D^{20} = + 34.89^\circ$ an. Die aus Entzuckerungs-Schlempe in der beschriebenen Weise gewonnene Glutaminsäure war also zu beträchtlichem Teile racemisiert. Das dünnflüssige schwarzbraune Filtrat der ersten Glutaminsäurefällung mit 25.4 g Stickstoff wurde im Vakuum bis zur starken Krystallausscheidung eingedampft und die Krystalle mit Alkohol in ein Becherglas gespült. Am nächsten Tage wurde filtriert und 176.8 g rein weißes Betain-hydrochlorid gewonnen.

Ber. N 9.12. Gef. N 8.90, 9.04.

Das alkoholische Filtrat enthielt noch 10.22 g Stickstoff. Durch Fällung mit 10-prozentiger Phosphorwolframsäure in 5-prozentiger Schwefelsäure konnten aus der auf 1 l mit Wasser verdünnten Lösung 8.4 g Betain-hydrochlorid gewonnen werden. Das Filtrat der Phosphorwolframsäure enthielt 5.07 g Stickstoff. Nach Entfernen der Phosphorwolframsäure wurde im Vakuum zum gelb gefärbten Sirup eingedampft, der einen von Glutaminsäure verschiedenen, stark sauren, karamellartigen Geschmack besaß. Nach wochenlangem Stehen in der Kälte trat keine Krystallisation ein. Die weitere Verarbeitung soll später beschrieben werden.

II. Über die Gewinnung von Betain-hydrochlorid aus Melasseschlempe.

Bemerkung zu Felix Ehrliebs gleichlautendem Aufsatze²⁾.

Auf S. 2248 des vorigen Jahrganges dieser Berichte veröffentlichte ich ein neues Verfahren zur Gewinnung von Betain aus Melasseschlempe. Diese Arbeit wurde im darauffolgenden Hefte von Hr.

¹⁾ H. 81, 266 [1912].

²⁾ B. 45, 2409 [1912].

Felix Ehrlich in heftiger Weise angegriffen und als eine unwesentliche Abänderung oder vielmehr Verschlechterung seines älteren Verfahrens charakterisiert. Als erschwerend fiel für mich ins Gewicht, daß ich sein Verfahren nicht nur aus der Literatur, sondern auch aus einem persönlichen Gespräch hätte kennen und infolgedessen erwähnen müssen. Der Leser seines Aufsatzes kann dadurch den Eindruck bekommen, daß mein »neues Verfahren« weiter nichts als das Produkt eines ungeschickten wissenschaftlichen Plagiators wäre.

So liegt die Sache aber nicht. Hätte doch das Patentamt sonst nicht nach eingehender Prüfung meinem Verfahren Patentschutz (D. R. P. 243 332 vom 17. Mai 1911) erteilt! Dieser objektive Begutachter hat also anerkannt, daß mein Verfahren dem Ehrlichschen gegenüber wesentlich Neues bietet. Trotzdem seien die Ehrlichschen Gründe vor dem Forum, vor das er seine Ansprüche gebracht hat, besprochen.

Sehr einfach erledigt sich der Vorwurf, daß ich mein Verfahren in meiner Veröffentlichung verschwiegen hätte. Gewiß kannte ich das Ehrlichsche Verfahren, und zwar schon lange vor dem von Hrn. Ehrlich erwähnten Gespräche, das am 21. Mai 1912, also rund ein Jahr nach meiner Patentanmeldung stattfand. Da ich in meiner Arbeit aber überhaupt keine historische Darstellung der Betain-Gewinnung gegeben habe, so habe ich das Ehrlichsche Verfahren ebensowenig wie die übrigen 6 Methoden erwägt, die dem gleichen Zwecke dienen.

Das Wesentliche meines Verfahrens sieht Ehrlich in der Verwendung von Chlorwasserstoff und Alkohol. Da diese Agenzien bei seinem Verfahren in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung gelangen, hält er mein Verfahren für eine unwesentliche Abänderung seines Patentes. Ehrlich übersieht hierbei folgende wesentlichen Punkte. Die chemische Natur der Schlempe wird beim Durchschütteln mit Alkohol nach Ehrlich nicht verändert. Der Chlorwasserstoffzusatz bei seinem Verfahren wird nur benutzt, um das an und für sich hygroskopische Betain zu reinigen und in ein gut krystallisierbares Derivat überzuführen. Anders bei meinem Verfahren: Durch Zusatz von Chlorwasserstoff und vor allem durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas wird die Schlempe in ihrer Zusammensetzung sehr wesentlich verändert. Diese Veränderungen sind von mir eingehend studiert und in der Einleitung meiner Arbeit klargelegt worden. Hierbei fand ich die bisher unbekannte und unerwartete Tatsache, daß Betainhydrochlorid in wässriger Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff um ein geringes leichter löslich wird. Auf dieser Tatsache basiert mein Verfahren. Nach einer Reihe von Versuchen unter ver-

schiedenen Bedingungen von Konzentration und Temperatur arbeitete ich die zur Fällung der Alkalien und Glutaminsäure günstigsten Bedingungen aus, bei denen die geringsten Mengen von Betain-hydrochlorid von dem Niederschlage niedergerissen werden. Ohne Kenntnis dieser Löslichkeitsverhältnisse erhält man nur Gemische von Alkalichloriden, Glutaminsäure-hydrochlorid und Betain-hydrochlorid. Da Glutaminsäure beim Kochen einer Mischung dieser drei Substanzen mit Alkohol zwecks Herauslösung des Betains zum Teil in das leicht lösliche Ester-hydrochlorid übergeführt wird, ist ohne weiteres klar, warum Ehrlich bei seinen Versuchen, zuerst Salzsäure auf Schlempe einwirken zu lassen, geringe Ausbeuten und Substanzen erhielt, die einen von Betain-hydrochlorid wesentlich abweichenden Gehalt an Chlorwasserstoff besaßen. Eine Kritik meines Verfahrens auf Grund dieser Versuche ist nicht zulässig.

In der Ehrlichschen Kritik meines Verfahrens befinden sich außerdem in Bezug auf Einzelheiten fehlerhafte Angaben. Die Behauptung, der Alkoholverbrauch bei meinem Verfahren sei größer als bei seinem, ist unrichtig. Zur Verdünnung des Sirups aus 5 kg Schlempe brauche ich zunächst 2 l Alkohol. Weitere 2 l dienen zum Extrahieren des Betainhydrochlorids. Auf 1 kg Schlempe kommen also 800 ccm Alkohol. Ehrlich benutzt $1\frac{1}{2}$ l Alkohol zum Ausschütteln von 1 kg Schlempe. Ferner krystallisiert Ehrlich zweimal aus Alkohol um. Rechnet man jedesmal 750 ccm Alkohol zum Umkrystallisieren, so ergibt sich ein Gesamtverbrauch von 3000 ccm. Bei beiden Verfahren kann der Alkohol wiedergewonnen werden. Die technische Durchführung gestaltet sich für mein Verfahren hinsichtlich des Alkoholverbrauches noch günstiger. Da die bei meinem Verfahren erhaltene huminhaltige Fällung nur noch Spuren von Alkalichloriden enthält, kann diese Fällung für manche Zwecke direkt mit Wasser ausgelaugt, entfärbt und zur Krystallisation eingedampft werden¹⁾). Weiter muß ich der Behauptung entgegentreten, daß die Filtration und Auskochung der Huminsubstanz mühsam sei. Es ist mir kaum eine Fällung bekannt, die sich leichter absaugt als Humin. Das Auskochen ist nicht schwieriger als das

¹⁾ Ehrlich betont als technisch wertvollen Effekt seines Verfahrens die Möglichkeit, den Rückstand der Verkohlung zu unterwerfen. Der bei dem Extraktionsverfahren bleibende Rückstand ist für die Verarbeitung auf Cyanide von geringerem Werte als die ursprüngliche Schlempe, weil der Hauptcyanbildner entzogen ist. Nach meinem Verfahren wird neben Betain auch Glutaminsäure erhalten und ein von den Hauptstickstoffträgern, Kohlehydraten und Alkalien, freier Rückstand gewonnen. Die Erzielung dieses Effektes auf billigem Wege war der Hauptzweck meines Verfahrens.

beim Ehrlichschen Verfahren erforderliche zweimalige Umkristallisieren von Betain-hydrochlorid aus Alkohol¹⁾.

Schließlich sehe ich mich noch gezwungen, die historische Darstellung von Ehrlich zu streifen. Er behauptet, durch das Stiepel'sche Patent den vorher allgemein verbreiteten Irrtum widerlegt zu haben, Betain komme in Melassen usw. in Form einer hochmolekularen, protagonartigen Verbindung vor. Sämtliche Verfahren seien unter Rücksichtnahme auf diesen Irrtum unnötig kompliziert ausgearbeitet worden und ergäben daher nur geringe Ausbeuten an reinem Betain. Ich kann mich dieser Darstellung nicht anschließen.

C. Scheibler hat bereits im Jahre 1869 gefunden²⁾, daß das Betain in freier Form in Rübensaften und Melassen vorkommt. Wenn er³⁾ die Möglichkeit diskutiert, daß Betain das Zerfallsprodukt eines protagonartigen Körpers sein könne, so erörterte er eine Frage, über die wir so lange nichts sicheres aussagen können, als wir über die Rolle, die das Betain in Pflanzensaften spielt, nicht klar sehen. 1870 erwähnt Liebreich⁴⁾ einen Versuch, Melasse durch Extrahieren mit Alkohol Betain zu entziehen. Wir sehen also, daß der Gedanke der Extraktion fast so alt ist, wie die Kenntnis der Tatsache, daß Betain sich spielend in Alkohol löst. Liebreich hatte nur geringen Erfolg, weil er zu seinem Versuche nicht entzuckerte Melasse (Schlempe) verwandte. Aus diesem Versuche und der Zersetzung von Goldsalzen beim Eindampfen schloß Liebreich, daß Betain in Form einer hochmolekularen Verbindung in Melassen enthalten sei, ein Irrtum, dem andere Forscher, z. B. Frühling und Schulz, nicht folgten. R. Frühling und Schulz⁵⁾ fällen die Alkalien der Scheibler-Seifferthschen Elutionslauge mit einer genau berechneten Menge von Schwefelsäure und Alkohol, dampfen das Filtrat ein und extrahieren den Rückstand mit absolutem Alkohol. Aus dem Alkoholextrakt wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff Betain-hydrochlorid gewonnen. Ehrlichs Verfahren unterscheidet sich von dem oben angeführten im wesentlichen nur dadurch, daß die Fällung der Alkalien fortfällt. Ob dies ein Vorteil für die Betain-

¹⁾ Das Filtern sämtlicher aus Gärungsmelasseschlempe gewonnenen Niederschläge bereitet Schwierigkeiten, wie sie bei Entzuckerungsschlempe nicht zu beobachten sind. Von dieser Schlempe war aber weder in meiner Abhandlung noch in dem Ehrlichschen Aufsätze die Rede. Es handelt sich hierbei um schleimige Substanzen, die bei der Gärung erzeugt werden. Durch Zusatz von Kieselgur kann diesem Übelstande übrigens abgeholfen werden.

²⁾ B. 2, 292 [1869].

³⁾ B. 3, 155 [1870].

⁴⁾ B. 3, 161 [1870].

⁵⁾ B. 10, 1070 [1877].

Gewinnung ist, werde ich späterhin untersuchen. Im Jahre 1901 veröffentlichte Stanek¹⁾ ein Extraktionsverfahren, bei dem ebenfalls Alkohol und Chlorwasserstoff zur Anwendung gelangten. Das Verfahren ist auf zuckerhaltige Melassen, Osmosewässer usw. zugeschnitten. Melasse wird mit einer ziemlich konzentrierten Schwefelsäure bis zur Verkohlung der übrigen organischen Substanzen erhitzt, der Rückstand mit Kalk neutralisiert, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Alsdann wird in den Alkohol Chlorwasserstoff eingeleitet und Betain-hydrochlorid gewonnen. Alkohol und Chlorwasserstoff wurden also schon vor Ehrlich (1904) zur Extraktion und Abscheidung des Betains benutzt.

Ehrlich behauptet, daß die vor 1903 veröffentlichten Verfahren von Scheibler, Frühling und Schulz und Stanek nur relativ geringe Ausbeuten ergäben. Da weder von Scheibler, noch von Frühling und Schulz Angaben über die Ausbeute gemacht wurden, auch Ehrlich keine Vergleichszahlen gibt, ist ein entscheidendes Urteil unmöglich. Ich halte die Phosphorwolframsäurefällung für vollkommener als die Alkoholextraktion. Staneks Verfahren läßt keinen Vergleich zu, denn dieses Verfahren ist nur bei zuckerhaltigen Melassen und Osmosewässern, nicht aber bei Schlempen anwendbar. Die Ausbeuten sind bei ihm aber so gut — 100 g Melasse ergaben 6.8 g Betainhydrochlorid, während sich 7.34 g berechneten —, daß andere Verfahren kaum wesentlich bessere Werte ergeben können. Die Alkoholextraktion der Melasse selbst wurde, wie oben bereits erwähnt, von Liebreich mit sehr geringem Erfolge versucht. — Das 1903/04 veröffentlichte Phosphorsäureverfahren von Andrlick²⁾ liefert 12% der Trockensubstanz an Betain, entsprechend 15.7% Betainhydrochlorid.

Ehrlich erhält bei vollständiger Aufarbeitung der Mutterlaugen 12.5—15% der Trockensubstanz an Betain-hydrochlorid. Ich habe in der Ausbeuteangabe nur die ersten Fraktionen berücksichtigt, weil ich eine einfache Vorschrift zur präparativen Herstellung von Betainhydrochlorid im Laboratorium geben wollte. Bei Berücksichtigung aller Fraktionen in der Betainfällung und dem Salzniederschlage bei Aufarbeitung der Glutaminsäure erhielt ich 13.3% aus der Betainfällung und 3.7% aus dem Salzniederschlage, zusammen 17% reines Betain-hydrochlorid.

Nach der von Ehrlich gegebenen Schilderung ist Betainhydrochlorid glatt und ohne Schwierigkeit nach seinem Verfahren zu ge-

¹⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, 26, 287 [1901/2].

²⁾ Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen, 28, 404 [1903/4]; C. 1904, II, 309.

winnen. Versuche von Praktikanten und Assistenten eines fachwissenschaftlichen Institutes haben mich von dem Gegenteil überzeugt. Offenbar sind seine Angaben etwas knapp. Ich sehe mich daher veranlaßt, hier die Resultate eigener experimenteller Prüfung zu geben.

Zunächst zeigte sich, daß ein außerordentlich energisches Durchschütteln nötig ist. Horizontal laufende Schüttelapparate schienen für die Extraktion der zähflüssigen Schlempe nicht zulässig. Das zeigt folgender Versuch:

1 kg Entzuckerungsschlempe (Rositz) wurde in einer 3 l-Flasche mit 1½ l 96-proz. Alkohol 24 Stunden lang auf einem gut wirkenden, horizontal laufenden Schüttelapparat geschüttelt, und die Flasche öfters gedreht. Es konnten nur 1290 ccm Alkohol abgegossen werden, in denen 7.90 g Stickstoff enthalten waren. Bei dieser Art des Ausschüttelns gehen also leicht beträchtliche Mengen von Alkohol in den Schlempebodensatz über.

Der Schlemperrückstand wurde noch zweimal je 24 Stunden mit je 1½ l Alkohol geschüttelt. Der zweite Alkoholabguß betrug 1710 ccm mit 12.46 g Stickstoff und der dritte 1550 ccm mit 5.89 g Stickstoff. Insgesamt waren also 26.25 g Stickstoff extrahiert; hiervon befand sich nicht der dritte Teil im ersten Extrakt.

Eine geringe Änderung der Apparatur gestaltete das Resultat wesentlich günstiger. Dieselbe Flasche mit 1 kg Schlempe und 1500 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von schweren Bleikugeln in ein Kistchen gesetzt, und an einem Rade des Schüttelapparates befestigt, langsam über Kopf gedreht. Über die Mengen von Alkohol, die abgegossen werden konnten, sowie deren Stickstoff- und Salzgehalt (als Kaliumsulfat berechnet) gibt die Tabelle Auskunft.

Angewandte Schlempe: 1 kg (spez. Gew. 1.42) mit 58.66 g Stickstoff und 322.9 g anorganischen Salzen. Temperatur des Raumes 16—19°.

	Dauer der Extraktion	Abgegossener Alkohol	Stickstoff- Gehalt	Gehalt an an- org. Salzen
1. Extrakt	48 Stunden	1560 ccm	19.52 g	65.72 g
2. »	24 »	1585 » ¹⁾	5.65 » ¹⁾	13.08 » ¹⁾
3. »	24 »	1525 »	1.54 »	7.20 »
Rückstand			26.95 »	236.9 »

Durch geringe Temperaturerhöhung und länger dauerndes Schütteln wird an dem oben erreichten Gleichgewichtszustande nur wenig geändert. Das zeigt der folgende Versuch, bei dem die Temperatur des Raumes auf 20° gehalten wurde.

	Dauer der Extraktion	Abgegossener Alkohol	Stickstoff- Gehalt
1. Extrakt . .	48 Stunden	1520 ccm	20.09 g
2. » . .	48 »	1650 »	6.41 »
3. » . .	48 »	1525 »	1.44 »

¹⁾ Dieser alkoholische Extrakt wurde versehentlich fortgegossen. Stickstoff- und Salzgehalt sind aus der Differenz berechnet.

Die angeführten Versuche zeigen, daß von dem in der Schlempe enthaltenen Stickstoff rund die Hälfte mit 96-proz. Alkohol extrahiert werden kann. Etwa die Hälfte des extrahierbaren Stickstoffs entstammt dem Betain. In dem ersten Extrakt befinden sich bestenfalls $\frac{3}{4}$ des extrahierbaren Stickstoffs, ein Ergebnis, das theoretisch vorausgesehen werden konnte. Hier liegt ein bleibender Mangel des Ehrlichschen Verfahrens.

Nach dem Extraktionsverfahren müßten unter der Annahme, daß die Hälfte des extrahierbaren Stickstoffs als Betain zu gewinnen ist, aus 3 nach einander gewonnenen Extrakten in $4\frac{1}{2}$ l Alkohol etwa 150 g Betain-hydrochlorid (15%) gewonnen werden können. Da nach meinem Verfahren 17% Betain-hydrochlorid aus der vorliegenden Schlempe erhalten wurden, müßten sich noch 2% Betain im Rückstande befinden. Ich wandte daher auf diesen 3-mal mit je $1\frac{1}{2}$, l Alkohol extrahierten Rückstand mein Verfahren an.

Der Rückstand (mit 26.95 g Stickstoff) wurde in 800 ccm Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt, und die ausgefallene Salzmasse (275 g feucht) abgesaugt. Das Filtrat (mit 19.68 g Stickstoff) wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft, mit 400 ccm 98-prozentigem Alkohol gemischt, und nach einwöchentlichem Stehen 97.5 g eines Gemisches von Humin und Betain-hydrochlorid gewonnen, das, mit 400 ccm 96-prozentigem Alkohol extrahiert, entfärbt und aus Alkohol umkristallisiert, 15.9 g reines Betain-hydrochlorid in 4 Fraktionen ergab.

Ber. N 9.12. Gef. N I 9.16, II 9.07, III 9.06, IV 9.13.

I. 0.1761 g erford.	11.57 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$.	NaOH zur Neutr.	Ber. HCl 23.75,	gef. 23.95
II. 0.2137 g	»	13.81	»	»
III. 0.3695 g	»	24.00	»	»
IV. 0.2129 g	»	13.76	»	»

Die alkoholische Mutterlauge wurde völlig zur Trockne gedampft, mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen, und der Rückstand 1.17 g analysiert.

Ber. N 9.12. Gef. N 8.91.

0.2282 g erforderten 14.58 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. NaOH zur Neutralisation. Ber. HCl 23.75. Gef. HCl 23.30.

Die Analysenzahlen zeigen, daß selbst die eingedampften Mutterlauen meines Verfahrens noch ein Produkt von großer Reinheit liefern. Sie widerlegen auch die Behauptung Ehrlichs, daß in den letzten Fraktionen des nach meinem Verfahren gewonnenen Betains leicht lösliche Hydrochloride von Aminosäuren, z. B. Leucine, enthalten sein könnten. Aus dem Rückstande nach dreimaliger Extraktion konnten also noch 1.7% Betain-hydrochlorid nach meinem Verfahren gewonnen werden.

Ehrlich behauptet, daß bei seinem Verfahren nur geringe Mengen anorganischer Salze in den alkoholischen Extrakt übergingen.

Die Zahlen für den Salzgehalt der alkoholischen Extrakte in der oben angeführten Tabelle zeigen das Gegenteil. Da Ehrlichs Vorschrift nicht angibt, wieviel Salzsäure zum Fällen der Alkalichloride und Bilden der Aminosäure-hydrochloride erforderlich ist, verleitet die unrichtige Angabe über den Salzgehalt dazu, zu wenig Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen. Meine Erfahrungen führten mich zu folgender Arbeitsvorschrift, die sich im wesentlichen mit der Ehrlichschen deckt, aber zugleich den sie Benutzenden auf gewisse Schwierigkeiten hinweisen soll.

1 kg Entzuckerungsschlempe (spez. Gew. etwa 1.4) wird mit $1\frac{1}{2}$ l. 96-proz. Alkohol 24 Stunden lang in einer Kugelmühle oder einer sich über Kopf drehenden Flasche, die mit etwa 10 schweren Bleikugeln gefüllt ist, ausgezogen. Als Merkmal für die Vollständigkeit der Extraktion dient einerseits die Menge abgießbaren Alkohols, andererseits dessen Gehalt an Stickstoff. Lassen sich weniger als 1500 ccm Alkohol abgießen und beträgt der Stickstoffgehalt¹⁾ weniger als 19 g, so wird die Extraktion 24 Stunden lang fortgesetzt. Der Alkoholextrakt wird im Vakuum unter Zuhilfenahme von Siedestäbchen bis zum zähnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird in 300 ccm heißem Wasser gelöst und Chlorwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung in der Kälte eingeleitet. Nach eintägigem Stehen an einem kühlen Orte wird von den ausgeschiedenen Alkalichloriden auf Koliertuch abgesaugt, und das Filtrat im Vakuum mit nicht zu enger Capillare oder auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird in 800 ccm Wasser gelöst und von den ausgeschiedenen Huminsubstanzen (etwa 11 g lufttrocken) abgesaugt. Das Filtrat wird mit etwa 40 g Tierkohle völlig entfärbt und im Vakuum mit Capillare bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades eingedampft, bis das gesamte Wasser vertrieben und die Krystallmasse eben noch feucht ist. Dann wird mit 96 proz. Alkohol herausgespült. Das so gewonnene Betain-hydrochlorid enthält 8.5–8.6 % Stickstoff und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol rein. Ausbeute 100 g.

Im weiteren wendet sich Felix Ehrlich gegen die von mir angegebene Methode zur quantitativen Trennung des Betains von Glutaminsäure und anderen Aminosäuren. Daß Betain als Baustein der Eiweißarten nicht vorkomme, sei bereits von E. Schulze zur Genüge klargelegt.

¹⁾ Man verwende 5 ccm zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Als Oxydationsmischung dienen 40 ccm einer Mischung, die 100 g P₂O₅ im Liter konzentrierter Schwefelsäure enthält: man setze je 1 g Kupfersulfat und Quecksilberoxyd zu und erwärme im 500 ccm fassenden Kjeldahl-Kolben zuerst etwa 5 Minuten lang gelinde bis das Schäumen aufgehört hat. Nach dem Entfärben muß bei betainhaltigen Flüssigkeiten noch $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht werden.

Mir ist keine Arbeit von E. Schulze oder anderen Forschern auf dem Gebiete der Eiweißchemie bekannt, in der ein exakter Beweis dafür geliefert wäre, daß Betain als Baustein des Eiweißes nicht vorkommen könne. Bei Annahme der Polypeptidstruktur des Eiweißmoleküls kann Betain nur endständig, also in geringer Menge vorkommen. Mein Verfahren erlaubt, im Laufe der Salzsäure-Hydrolyse durch einfaches Stehenlassen vor der Veresterung auf Betain zu prüfen. Der Ehrlichsche Vorschlag der Alkoholextraktion ist zwar naheliegend, aber nicht neu und praktisch schwer durchführbar. Man müßte in diesem Falle mit Schwefelsäure hydrolysieren, den Aminosäure-Rückstand völlig zur Trockne dampfen und den Rückstand extrahieren. Hierbei gehen nach meinen Erfahrungen neben den alkohollöslichen Aminosäuren beträchtliche Mengen von alkoholunlöslichen Aminosäuren (Asparaginsäure, Serin u. a.) in den alkoholischen Extrakt über, so daß man gezwungen ist, zwecks Trennung zur Phosphorwolframsäure-Fällung und der Destillation der Ester zu greifen.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

71. Oscar Olsson: Über die Reduktion der Wolframsäure und die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs. I.

(Eingegangen am 20. Januar 1913.)

1. Einleitung und Historisches.

Die weitgehende Analogie zwischen den Elementen Chrom, Molybdän und Wolfram in ihren höchsten Verbindungsstufen, sowie auch die große Übereinstimmung zwischen den niederen Chrom- und Molybdän-Verbindungen, z. B. den dreiwertigen, lassen erwarten, daß sich Wolfram auch in seinen tieferen Oxydationsstufen nahe an die beiden genannten Elemente anschließen sollte. Mit Ausnahme einiger Oxyde kennt man von den niederen Wolframverbindungen eigentlich nur einige einfache Halogenverbindungen; so z. B. von den Chloriden WCl_5 , WCl_4 und WCl_2 , welche alle aus WCl_6 durch Reduktion mit Wasserstoff dargestellt werden. Bezuglich der Zusammensetzung dieser Verbindungen herrschte anfangs große Verwirrung, bis durch die Arbeiten von Blomstrand¹⁾ und Roscoe²⁾ obengenannte Formeln festgestellt und die Eigenschaften der Verbindungen näher untersucht wurden. Betreffs der Geschichte dieser Verbindungen verweise ich

¹⁾ J. pr. [1] 82, 408.

²⁾ A. 162, 349.