

474. Georg Roeder: Eisencyanwasserstoffsaure Salze von Betainen.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1913.)

Ferrocyanide organischer Basen haben schon mehrfach praktische Dienste geleistet. E. Fischer benutzte sie zur Trennung von Gemischen aromatischer Basen und besonders zur Isolierung der leicht löslichen quaternären Ammoniumhydroxyde¹), und Mohler fand, daß man Pyridin sehr leicht und schnell über sein schwer lösliches Ferrocyanid rein darstellen kann, da die Homologen der Base leichter lösliche Salze mit dem Ferrocyanwasserstoff bilden²).

Ich habe jetzt, als weiteren Fall von praktischer Bedeutung, gefunden, daß Betaine sowohl mit Ferro- wie mit Ferricyanwasserstoff in nicht zu sehr verdünnten, wäßrigen Lösungen schwer lösliche Salze bilden. Das einfache Trimethyl-glykokoll hat diese Eigenschaft, ebenso das Pyridin-betain und auch Trigonellin, das Methyl-betain der Nicotinsäure, welches im Samen der Trigonella vorkommt und von Thoms³) in Strophanthus-Samen entdeckt wurde. Demnach scheint es fast, als ob die Bildung schwer löslicher Eisencyan-Verbindungen eine allgemeine Eigenschaft von Betainen wäre, und es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Salze zur Auffindung oder zur Reindarstellung von Betainen in natürlichen Pflanzensaften Dienste leisten könnten.

Vorläufig hat mir die neue Beobachtung ermöglicht, das einfache Betain aus Melasse-Schlempe mit fast denselben Ausbeuten abzuscheiden⁴), wie es die bisherigen Verfahren von Ehrlich⁵) und von Stoltzenberg⁶) gestatten. Salzaures Betain (•Acidol⁷) wird bekanntlich seit einigen Jahren, da es in wäßriger Lösung in seine Komponenten gespalten ist, als »Salzsäure in fester Form« in der Medizin verwendet und aus Schlempe technisch dargestellt.

Da das Eisencyanid-Verfahren zur Isolierung des Betains aus Schlempe nur wenig umständlicher und kostspieliger ist, als die bisherigen Methoden, so ist es technisch zu gebrauchen.

Experimenteller Teil.

Die neuen Salze wurden sämtlich durch Vermischen konzentrierter, wäßriger Lösungen der salzauren Betaine mit konzentrierten Lösun-

¹) A. 190, 184. ²) B. 21, 1015 [1888]. ³) B. 31, 271 [1898].

⁴) Zum Patent angemeldet. ⁵) D. R.-P. 157173..

⁶) D. R.-P. 243332.

gen von Ferro- oder Ferricyankalium dargestellt, die Niederschläge abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die meisten dieser Salze sind kanariengelb, Betain-ferrocyanid dagegen weiß und das Ferrocyanid des Trigonellins rot. Die Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkoholen noch weniger, die Ferricyanide meist etwas löslicher als die entsprechenden Ferroverbindungen. Beim Kochen mit Wasser werden alle unter Entwicklung von Blausäure zersetzt; die Lösungen der Ferricyanide färben sich dabei tief dunkel, die der Ferrocyanide scheiden nach anfänglicher Lösung graugrüne, auch in der Hitze unlösliche Niederschläge ab. Die Salze ändern beim Waschen mit Methylalkohol und Äther ihre Zusammensetzung.

Betain-ferrocyanid, FeCy_6H_4 , $4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Weißes Pulver mit grünlichem Stich. Krystallisiert aus Wasser in Aggregaten von quadratischen Formen mit gezackten Rändern. Beim Umkristallisieren färbt sich die erwärmte Lösung grün, und das auskristallisierte Salz behält auch nach dem Waschen und Trocknen eine hellgrüne Farbe.

0.1439 g Sbst.: 0.2279 g CO_2 , 0.0896 g H_2O . — 0.1245 g Sbst.: 20.9 ccm N (17°, 760 mm). — 0.4586 g Sbst.: 25.3 ccm Na_2KOH .

Ber. C 43.33, H 7.22, N 19.44, FeCy_6H_4 30.00.

Gef. » 43.19, » 6.92, » 19.76, » 29.8.

Betain-ferricyanid, FeCy_6H_3 , $3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Kanariengelbe Blätter mit gezackten Rändern. Aus Wasser vorsichtig umkristallisiert, bildet das Salz Rhomboeder, bei denen meist zwei diagonale Ecken abgeschrägt sind.

0.1542 g Sbst.: 0.2398 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.1387 g Sbst.: 25.3 ccm N (21°, 756 mm). — 0.4523 g Sbst.: 22.45 ccm Na_2KOH .

Ber. C 41.86, H 6.64, N 20.94, FeCy_6H_3 35.71.

Gef. » 42.41, » 7.05, » 21.07, » 35.57.

Salzsaurer Betain aus Melasse-Schlempe.

I. In methylalkoholischer Lösung mit freiem Ferrocyanwasserstoff.

500 g Dessauer Strontian-Schlempe werden mit Säure versetzt, bis eben ganz schwach saure Reaktion auf Kongo eintritt, wozu beispielsweise 160 ccm rauchende Salzsäure (38%) erforderlich waren. Nach völligem Erkalten wurde mit Methylalkohol versetzt, bis nichts mehr ausfiel, wozu etwa ein halber Liter genügte, nach kurzem Stehen filtriert und mit Methylalkohol nachgewaschen. Zu dem Filtrat wird

eine Lösung von 50 g Ferrocyanwasserstoff (Kahlbaum) in Methylalkohol hinzugefügt und der Niederschlag nach 1—2-stündigem Stehen filtriert und mit Methylalkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Das so abgeschiedene, im Vakuum getrocknete, rohe Betain-ferrocyanid ist ein graugrünes Pulver.

Es kann auf verschiedene Weise weiterverarbeitet werden.

Man kann es zum Beispiel mit Alkohol aufschlämmen und unter Kühlung Chlorwasserstoff einleiten, wobei der Ferrocyanwasserstoff in Lösung geht und salzaures Betain ungelöst zurückbleibt.

Am besten zerlegt man mit Basen, zum Beispiel mit Alkalien. Man röhrt das Ferrocyanid mit 150 ccm Wasser an und fügt Pottasche hinzu, bis die Gasentwicklung aufhört, wobei die grüne Farbe in Braun umschlägt. Dann setzt man $\frac{1}{2}$, 1 Alkohol zu, röhrt gut durch, filtriert, röhrt die extrahierten Salze noch ein oder mehrere Male mit Alkohol durch und leitet in die vereinigten alkoholischen Filtrate, welche das Betain als solches enthalten, unter sorgfältiger Kühlung Salzsäuregas ein, wobei sich salzaures Betain, oft mit etwas anorganischer Substanz gemischt, abscheidet.

Zur Reinigung krystallisiert man einmal aus Methylalkohol, gegebenenfalls noch einmal aus 90-proz. Alkohol um.

0.2870 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 758 mm). — 0.3444 g Sbst.: 22.3 ccm $\frac{9}{10}$ -KOH.

Ber. N 9.1, HCl 23.78.

Gef. » 9.00, » 23.6.

Krystallform, Schmelzpunkt, Geschmack und übrige Eigenschaften stimmten mit einem Vergleichspräparat überein.

II. In wäßriger Lösung mit Salzsäure und gelbem Blutlaugensalz.

1 kg Schlempe wird mit rauchender Salzsäure gegen Kongo schwach sauer gemacht, wozu 320 ccm notwendig waren. Dann werden weitere 90 g rauchender Salzsäure zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wird vom Ausgeschiedenen abfiltriert und zum Filtrat eine kaltgesättigte Lösung von 100 g Ferrocyanalkalium in 400 ccm Wasser zugefügt. In kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Der selbe wird, nach Stehen über Nacht, filtriert, mit Methylalkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft und wie vorher getrocknet und weiter verarbeitet.

III. In wäßriger Lösung mit Salzsäure und rotem Blutlaugensalz.

Man verfährt zunächst nach II., fügt der gegen Kongo schwach sauren Schlempe noch 90 g rauchende Salzsäure und nach dem Erkalten und

Filtrieren eine gesättigte Lösung von 100 g rotem Blutlaugensalz in 300 ccm Wasser zu. Dann läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert, wäscht in Anbetracht der größeren Löslichkeit des Ferricyanids vorsichtig mit Methylalkohol nach und trocknet und zerlegt wie vorher. Das rohe Ferricyanid ist ein hellgrünes Pulver.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß man statt Salzsäure andre Säuren, statt Methylalkohol Äthylalkohol verwenden und statt der Kaliumsalze andre Eisencyanide zur Fällung benutzen kann.

Die Ausbeuten an salzsarem Betain betragen in allen Fällen 10% der von mir angewandten Schlempe, oft mehr.

Pyridinbetain-Eisencyanide.

Ferro- und Ferricyanid des Pyridin-betains fallen als gelbe Niederschläge, das Ferricyanid meist erst nach einigem Reiben mit dem Glasstab. Das Ferrocyanid krystallisiert in Nadeln und scheint ein saures Salz zu sein, während das Ferricyanid Prismen bildet und auf ein neutrales krystallwasserfreies Salz einigermaßen stimmende Zahlen liefert. Diese sollen gelegentlich einer weiteren Arbeit mitgeteilt werden.

Von den

Trigonellin-Eisencyaniden

war die Ferroverbindung des mir zur Verfügung stehenden Präparates rot und bildete schöne, schräg abgeschnittene Prismen, das Ferricyanid krystallisierte in gelben Prismen.

Hr. Geheimrat Thoms ermöglichte mir diese Feststellung beim Trigonellin durch freundliche Überlassung einer Probe des Alkaloids, wofür ich auch an dieser Stelle herzlichst danke.

475. Siegmund Reich und Siegmund Koehler: Über die isomeren *m*-Nitro-brom-zimtsäuren.

(Eingegangen am 27. Oktober 1913.)

Es sind bereits viele ungesättigte Verbindungen bekannt, denen die Fähigkeit abgeht, Brom zu addieren. Es steht fest, daß durch die Einführung negativer Gruppen in das Molekül eine Verminderung oder eine vollständige Aufhebung der Additionsfähigkeit der Doppelbindung bewirkt wird¹⁾. Ferner können auch sterische Ursachen in diesem Sinne wirken. Es gibt aber auch Fälle, bei denen die Ursache

¹⁾ H. Bauer, B. 37, 3317 [1904]; J. pr. [2] 72, 201 [1905].