

# Über das Cholinperjodid und die quantitative Fällung von Cholin durch Kaliumtrijodid.

Von

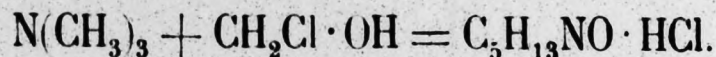
Vladimír Staněk.<sup>1)</sup>

(Aus dem Laboratorium der Untersuchungsstation für Zuckerindustrie in Prag.)  
(Der Redaktion zugegangen am 20. September 1905.)

In meiner Arbeit<sup>2)</sup> über die quantitative Fällung von Betain in den Produkten der Zuckerindustrie habe ich einen weiteren Bericht über die Bestimmung von Cholin in Aussicht gestellt. Die Fällung von Cholin durch Jodjodkalium wird in der Literatur<sup>3)</sup> oft als qualitative Reaktion angeführt. Der entstandene Niederschlag wird als braune Masse oder als metallisch glänzendes Öl oder endlich grüne kristallische Substanz beschrieben. Gries und Harrow<sup>4)</sup> halten diesen Niederschlag für das Perjodid des Cholins. Ich fand indes in der mir zugänglichen Literatur keine nähere Angabe über die Zusammensetzung des erwähnten Perjodids.

Ich versuchte in der vorliegenden Arbeit die Zusammensetzung des Cholinperjodids zu erforschen und auf seiner Unlöslichkeit eine Bestimmungsmethode, wie bei Betain, zu gründen.

Als Ausgangsmaterial diente mir Cholinchlorhydrat, welches nach Würtz<sup>5)</sup> durch 24stündiges Erwärmen einer Mischung von Trimethylamin und Monochloräthylalkohol auf 100° erhalten wird, nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Vorgelegt der böhm. Akademie am 2. Mai 1905.

<sup>2)</sup> Listy cukrovarnické 1905, S. 193.

<sup>3)</sup> Brieger, Die Ptomaine, Bd. I, S. 38; Kippenberger, Z. für Unters. d. Nahr.- und Genußmittel, 1898, S. 602; Lecco, Chem. Ztg., 1898, 22, 159; Gulewitsch, Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 513 usw.

<sup>4)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 717.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann., Supplem., Bd. VI, S. 116.

Das entstandene Chlorhydrat wurde durch Überführung in eine Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid und Umkristallisieren gereinigt. Nach dem Zersetzen durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde reines Cholinchlorhydrat erzielt, das als Platinchloridverbindung identifiziert wurde. Schon bei den Vorversuchen über die Bildung des Cholinperjodids habe ich beobachtet, daß verschiedene Perjodide entstehen; je nachdem Jodjodkalium oder Cholinchlorhydrat im Überschusse ist. In beiden Fällen entsteht erst ein brauner Niederschlag, der sich rasch absetzt und zwar im ersten Falle als schwarzes, grünschillerndes Öl, im zweiten in Form von grünen, metallisch glänzenden Nadeln. Beide Präparate wurden in größerer Menge hergestellt und analysiert.

a) Die Lösung von Cholinchlorhydrat wurde in eine gesättigte Lösung von Jod in 15%iger Jodkaliumlösung eintropfen gelassen; es entstand ein brauner, voluminöser Niederschlag, der sich in wenigen Minuten in grüne Kriställchen umwandelte. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einem porösen Teller getrocknet. Sie wiesen die folgende Zusammensetzung auf:

	I.	II.
Jodhydrat des Cholins	18,09%	18,63%
Perjodidjod	81,92%	80,09%

Die Zusammensetzung entspricht einem Cholinenneajodid  $C_5H_{14}NOJ \cdot J_8$ , das theoretisch enthält an

Cholinjodhydrat	18,54%
Perjodidjod	81,46%
	<hr/>
	100,00%

Das Enneajodid des Cholins kristallisiert in glänzenden, grünen Nadelchen, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol sowie in konzentrierter Jodkaliumlösung sehr leicht auflösen. An der Luft verliert es Jod und geht in ein schwarzes metallisch glänzendes Öl über. Desgleichen tritt ein in Lösungen, die Jod verbrauchen, wie unterschwefelsaures und arsenigsaures Natron; auch durch Kochen in Wasser geht Jod verloren und es bildet sich Cholinjodhydrat.

b) Dieselbe Lösung von Jodjodkalium, wie sub a, wurde



in die wässrige Lösung des Cholinchlorhydrates, das im großen Überschuß vorhanden war, eingetropft. Der entstandene braune Niederschlag, der rasch in ein schwarzes, grünlich schillerndes Öl übergang, hatte die Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Cholinjodhydrat	32,04%	27,13%	30,16%
Perjodidjod	67,93%	70,28%	—
	99,97%	97,81%	

Dem Pentajodid des Cholins würde folgende theoretische Zusammensetzung entsprechen:

Cholinjodhydrat	31,30%
Perjodidjod	68,70%
	100,00%

Das ölige Perjodid des Cholins ist stark metallisch glänzend, grünlichschwarz, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und in Kaliumjodidlösungen. In Berührung mit pulverigem Jod oder mit Kaliumtrijodidlösung geht es in das grüne, kristallinische Enneajodid über.

Die quantitative Fällung des Cholins durch Kaliumtrijodid.

Zum Fällen von Cholin wurde bis jetzt hauptsächlich Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung verwendet,<sup>1)</sup> sodann Doppelsalze von Jodkalium und Jodquecksilber oder Jodwismut<sup>2)</sup> oder endlich die Phosphorwolframsäure (Schulze).<sup>3)</sup> Nur in einem Falle fand ich die Unlöslichkeit des Cholinperjodids ausgenützt, nämlich in der Arbeit von P. Griesse und Harow,<sup>4)</sup> die zur Darstellung von Cholin aus Hopfen den Extrakt desselben mittels einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff fällen. Nach Gulewitsch (l. c.) liefert Cholin mit Jodjodkalium einen Niederschlag noch bei einer Verdünnung 1 : 20000. Ich glaubte nun, daß es möglich sein könnte, diese Reaktion zu quantitativen Bestimmung des Cholins zu verwenden.

<sup>1)</sup> Brieger, Die Ptomaine, Bd. II, S. 55; Schulze, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXII, S. 1827 usw.

<sup>2)</sup> Jahns, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 2519.

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstation, 1904, S. 344.

<sup>4)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XVIII, S. 707.

Die Lösungen von Cholin wurden mit Kaliumtrijodid (153 g Jod, 100 g Kaliumjodid und 200 g Wasser) in schwach saurer Lösung gefällt, solange sich ein Niederschlag bildete. Nach etwa 6 Stunden wurde das ausgeschiedene Perjodid in einen Goochtiegel, in welchem sich ein Filtrierscheibchen befand, filtriert, 5mal mit je 5 ccm Wasser gewaschen, in den Verbrennungskolben gespült und nach Kjeldahl verbrannt. Es entsprechen:

1 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1,404 mg Stickstoff = 12,119 mg Cholin.

In der eben beschriebenen Weise wurde die Bestimmung von Cholin in verschiedenen Lösungen ausgeführt und ergab folgende Resultate:

Lösung ccm	Cholin mg	$n_{10}$ -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	Gefunden Cholin mg	Differenz Cholin mg	Gefunden %
50	50,3	4,1	49,7	— 0,6	98,8
50	100,7	8,3	100,6	— 0,1	99,9
20	201,4	16,2	196,3	— 5,1	97,5
40	402,8	31,7	384,0	— 18,8	96,0
50	503,5	41,1	498,1	— 5,4	98,9
50	201,4	16,5	199,5	— 1,9	99,3
50	100,7	8,4	101,8	+ 1,1	101,7

Aus den Zahlen der Tabelle ist ersichtlich, daß man Cholin fast quantitativ fällen kann.

Es blieb noch übrig, den Nachweis zu erbringen, welchen Einfluß auf die Fällung von Cholin die Verdünnung ausübt, sodann wie ein Überschuß des Reagens, die Gegenwart von Salzen, Zucker- und organischen Säuren etc. wirkt.

Die Resultate der Versuche, die zu diesem Zwecke ausgeführt wurden, sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Aus der Tabelle I ist zu ersehen, daß größere Verdünnung infolge der hydrolytischen Spaltung und der Löslichkeit des Niederschlages ungünstig auf das Resultat wirkt und daß ein unbedeutender Überschuß des Reagens die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt, ein allzugroßer, jedoch wegen



der Löslichkeit des Niederschlages in Kaliumjodidlösungen zu vermeiden ist.

### I. Einfluß der Verdünnung und der Menge der Reagens.

Cholin mg	Volumen der Lösung ccm	Volumen des Reagens ccm	$n/_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ ccm	Gefunden Cholin mg	Differenz Cholin mg	Gefunden %
251,8	25	10	20,1	244,5	— 7,3	97,1
201,4	50	10	16,5	199,5	— 1,9	99,3
251,8	100	10	19,6	237,5	— 14,3	94,2
251,8	100	10	19,7	238,7	— 13,1	94,8
251,8	200	10	19,2	232,6	— 19,2	92,3
251,8	300	10	18,6	225,4	— 26,4	89,4
204,2	50	20	16,0	194,8	— 10,4	99,4
204,2	50	20	16,5	198,8	— 6,4	97,3

### II. Einfluß fremder Substanzen.

Angewendet à 251,8 mg Cholin und 10 ccm des Fällungs-  
mittels.

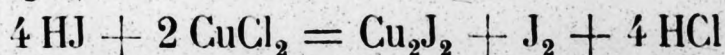
Substanz und Menge derselben in g	Volumen der Lösung ccm	$n/_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ ccm	Gefunden Cholin mg	Differenz Cholin mg	Gefunden %
5 Saccharose . . .	50	20,0	242,4	— 9,4	92,2
5 . . . . .	25	20,3	246,5	— 5,3	97,6
10 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	50	20,5	249,5	— 2,3	98,0
5 NaCl . . . . .	50	20,0	242,8	— 9,0	96,0
2 Zitronensäure	50	19,6	237,5	— 14,3	94,2
2 Milchsäure					
2 Oxalsäure					
10 Saccharose	50	20,4	247,2	— 4,6	98,1
10 NaCl					

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Zucker und die angeführten Salze die Fällung nicht besonders beeinträchtigen, Säuren jedoch schädlich wirken, indem sie wahrscheinlich das Cholinjodhydrat zum Teil zersetzen. Es sind also zur Fällung

möglichst konzentrierte und fast neutrale Lösungen zu verwenden.

Die Bestimmung des Cholins mittels Kaliumtrijodid hat gegenüber anderen Methoden den Vorteil, daß sie ziemlich rasch ist, indem sie nur ca. 6 Stunden zur vollständigen Fällung benötigt, während das Fällen durch Quecksilberchlorid oft mehrere Wochen in Anspruch nimmt. Außerdem fällt das Kaliumtrijodid auch Kaliumsalze, Ammoniumsalze und Hexonbasen nicht, die durch die Phosphorwolframsäure und auch die komplexen Jodide von Quecksilber und Wismut mit abgetrennt werden. Man wird also die beschriebene Methode mit Vorteil zur Isolierung und Bestimmung von Cholin in pflanzlichen und tierischen Stoffen verwenden können.

Das Perjodid kann in das Chlorhydrat auf folgende Weise übergeführt werden. Das gewaschene Perjodid wird in eine Schale gebracht, mit Wasser übergossen und solange molekulares Kupfer (dargestellt nach der Methode von Štolba durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol und Zinkvitriol durch Zinkblech) zugesetzt, bis der Niederschlag eine lichte Farbe annimmt und der Jodgeruch verschwindet. Dann setzt man Kupferchlorid zu und kocht auf. Der Jodwasserstoff reagiert nach der Gleichung:



mit dem Kupferchlorid und das freigewordene Jod verbindet sich mit dem überschüssigen Kupfer. Das gebildete Kupferjodür und Chlorür scheidet sich zum größten Teile aus und wird abfiltriert; der in der Lösung verbleibende Rest von Kupfer wird durch Schwefelwasserstoff entfernt.

In den Pflanzen tritt Cholin oft in Begleitung von Betain auf. Ihre Trennung wurde bis jetzt durch wiederholtes Extrahieren der Chlorhydrate mit absolutem Alkohol, in welchem das Chlorhydrat des Betains fast unlöslich ist, zu erzielen gesucht. Es ist mir nun gelungen, eine quantitative Methode zur Trennung beider Stoffe aufzufinden, worüber ich demnächst einen Bericht vorlegen werde.