

Über das Vorkommen von Betain in grünen Tabakblättern.

Von

N. T. Deleano und G. Trier.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 1. Mai 1912.)

Während bis vor wenigen Jahren das Nicotin als das einzige Alkaloid des Tabaks galt, sind nunmehr eine ganze Reihe von Basen aus dem Tabak erhalten worden. Es sind dies die Folgenden: Nicotin (Posselt und Reimann 1828), Nicotin, Nicotimin, Nicotellin (Pictet und Rotschy 1901),¹⁾ Pyrrolidin, N-Methylpyrrolin (Pictet und Court 1906),²⁾ Isoamylamin (Ciamician und Ravenna 1911).³⁾ Daran reiht sich die Base des Tabaksaromas von Fränkel und Wogrinz.⁴⁾ Ferner sind Angaben über basische Verbindungen gemacht worden von Gautier,⁵⁾ Hatt⁶⁾ und Gawalowski.⁷⁾

Von nichtflüchtigen, krystallisierten Stickstoffverbindungen, die als Produkte des Eiweißstoffwechsels in großer Verbreitung in Pflanzen vorgefunden werden, ist nur das Asparagin in unfermentierten Blättern und in Keimpflanzen,⁸⁾ sowie das Allantoin⁹⁾ in Tabaksamen nachgewiesen worden.

¹⁾ Pictet u. Rotschy, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 34, S. 697.

²⁾ Pictet u. Court, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 40, S. 3771.

³⁾ Ciamician u. Ravenna, Atti R. Accad. dei Lincei (5), Bd. 20, I, S. 614.

⁴⁾ Fränkel u. Wogrinz, Monatshefte für Chemie, Bd. 23, S. 236.

⁵⁾ Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des sciences, Bd. 115, S. 992.

— Chemiker-Zeitung, 1892, Bd. 16, S. 1156.

⁶⁾ Chemiker-Zeitung, 1904, S. 688.

⁷⁾ Gawalowski, Zeitschrift d. österr. Apoth.-Vereins, Bd. 40, S. 1002.

⁸⁾ Behrens, Landw. Versuchsstat., Bd. 41, S. 191; Bd. 43, S. 271.

⁹⁾ Scurti u. Perciabasco, Gaz. chim. ital., Bd. 36, II, S. 626.

Nichtflüchtige und durch organische Lösungsmittel wie Äther, Benzol, usw. nicht extrahierbare, alkaloidartige Verbindungen, wie die im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit eingehender untersuchten Betaine, sind dagegen im Tabak noch nicht nachgewiesen worden.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, haben wir in grünen Tabakblättern das gewöhnliche Betain (Glycocollbetain) aufgefunden. Das Betain ist auch schon in einer anderen Solanaceae, nämlich im *Lycium barbarum* (Bocksdorn) nachgewiesen, aus dieser Pflanze übrigens zum ersten Male dargestellt worden.¹⁾ Nach Schütte²⁾ soll sich Betain auch in den Blättern der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) vorfinden, doch kann man nach den Angaben Schüttes dasselbe nicht als nachgewiesen betrachten.³⁾ E. Schulze⁴⁾ fand in Kartoffelknollen Trigonellin.

In Anbetracht des starken Kaligehalts der Tabakblätter und wegen des Vorhandenseins flüchtiger und durch Phosphorwolframsäure fällbarer Basen mußten wir von dem im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Verfahren⁵⁾ zur Gewinnung von Betainen abweichen.

Wir verfahren in folgender Weise:

3 kg grobgepulverter, unfermentierter, trockener Tabakblätter wurden zweimal mit Wasser von 50—60° ausgezogen, die erhaltenen Extrakte mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom Bleiniederschlag stark eingengt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Bleisulfid abgetrennte Filtrat wurde stark eingedunstet, dann im Wasserdampfstrom behandelt, bis keine Säure mehr abdestillierte, hierauf mit Sodalösung alkalisch gemacht, von erhaltenen Niederschlägen abgesaugt und das alkalische Filtrat so lange im Wasserdampfstrom destilliert, bis keine alkalischen Dämpfe mehr nachweisbar waren.

¹⁾ Husemann u. Marmé, *Annalen d. Chemie*, 1864, Supl., Bd. 2, S. 383; Bd. 3, S. 245.

²⁾ Schütte, *Arch. d. Pharmaz.*, Bd. 229, S. 492.

³⁾ Siehe hierzu E. Schulze und G. Trier, *Diese Zeitschr.*, Bd. 76, S. 286.

⁴⁾ E. Schulze, *Landw. Versuchsstat.*, Bd. 59, S. 340.

⁵⁾ E. Schulze, *Diese Zeitschrift*, Bd. 60, S. 155.

Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert, von auskrystallisierendem Natriumsulfat getrennt, die Lösung verdünnt und soviel Schwefelsäure zugesetzt, bis die Lösung etwa 5% davon enthielt. Sodann wurde mit einer nach der Vorschrift von Kraut bereiteten Kaliumwismutjodidlösung ausgefällt. Der Niederschlag war recht gering, vermehrte sich aber nach mehrtägigem Stehenlassen. Es wurde dann abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und mit Bleicarbonat zerlegt.

Da die Beschaffenheit der Fällung mit dem Krautschen Reagens noch auf das Vorhandensein von Verunreinigungen schließen ließ, wurde noch eine Fällung mit Phosphorwolframsäure eingeschaltet. Das nach der Zersetzung des Niederschlags mit Bleicarbonat erhaltene Filtrat wurde daher mit Silbernitrat vollständig von Jod befreit, filtriert, die Schwermetalle durch verdünnte Salz- und Schwefelsäure ausgefällt, filtriert, mit so viel Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung 5%ig wurde, und nun mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die erhaltene Fällung wurde in bekannter Weise mit Baryt zerlegt, das Filtrat nach der Behandlung mit Kohlensäure und Entfernung des Baryumcarbonats eingedunstet. Dann wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Exsikkator langsam krystallisieren gelassen. Es schieden sich aus der dunkeln Masse größere harte Krystalle aus, welche auf eine Tonplatte gebracht und mit wenig absolutem Alkohol mehrmals auf derselben gewaschen wurden. Dann wurden die Krystalle in Wasser gelöst, mit Tierkohle ganz entfärbt, die Lösung zur Trockene eingedunstet, mit 95%igem Alkohol in der Wärme aufgenommen und von etwas Asche abfiltriert. Die alkoholische Lösung zur Trockene eingedunstet, hinterließ dann noch etwa 0,3 g eines Salzes, das sich als reines Betainchlorhydrat erwies.

Das Salz war in absolutem Alkohol kaum löslich, reagierte stark sauer, gab beim Erhitzen weder Pyridingeruch noch Pyrrolreaktion, war gegen schwefelsaure Permanganatlösung beständig und schmolz bei schnellem Erhitzen bei 242° unter Zersetzung.

Mit Natriumpikrat wurde ein in Nadeln krystallisierendes Pikrat erhalten, das bei 182° schmolz.

Das Goldsalz krystallisierte beim direkten Ausfällen mit Goldlösung in den bekannten stark glänzenden rechtwinklig begrenzten Blättchen, die beim schnellen Erhitzen bei 234° unter Zersetzung schmolzen.

Analysen des Chloraurats:

1. 0,1812 g Goldsalz gaben nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff 0,0781 g Au = 43,10% Au.

Für Betainchloraurat $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
berechnet sich: 43,14% Au.

Aus dem Filtrat wurde die für Betainchlorhydrat berechnete Menge wiedergewonnen. 0,1812 g Goldsalz gaben 0,0610 g salzsaures Salz, berechnet 0,0608 g.

2. 0,2034 g Goldsalz gaben bei direkter Verbrennung 0,0878 g Au = 43,16% Au.

3. Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisationen des Goldsalzes wurde beim Einengen eine weitere Krystallisation erhalten.

0,1506 g Goldsalz gaben 0,0654 g Au = 43,43% Au.
