HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ÜBER DAS VORKOMMEN VON BETAIN IN EINIGEN MEERESTIEREN
Author(s)	TAKAHASHI, Eiji
Citation	The journal of the College of Agriculture, Tohoku Imperial University, Sapporo, Japan, 6(10), 303-309
Issue Date	1915-12-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12536
Type	bulletin (article)
File Information	6(10)_p303-309.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ÜBER DAS VORKOMMEN VON BETAIN IN EINIGEN MEERESTIEREN

VON

Eiji Takahashi, *Nōgakushi*

Das Betain ist bis jetzt häufig in Pflanzen gefunden worden, dagegen besitzen wir nur einige Berichte über die Verteilung dieser Substanz im Tierreich. Brieger[1] fand sie zuerst im wässerigen Auszug der Miesmuschel *(Mytilus edulis)*, D. Ackermann und F. Kutscher[2] im Krabben-Extrakt, nachher U. Suzuki[3] und seine Mitarbeiter in Austern, Tintenfischen (Ommastrephes sp., im Aal *(Anguilla fluviatilis)* und der Muschel Hamaguri *(Cytherea meretrix* L.); ferner konnte der Autor[4] die Substanz auch aus einer Krabbenart *(Paralithodes camtschatica)* und einer Tintenschnecke *(Polypus punctatus)* isolieren.

Das Betain besitzt einen stark süssen Geschmack, und da diese Substanz unzweifelhaft im freien Zustand vorhanden ist, erklärt sich auch der bei mehreren Arten vorhandene süsse Geschmack dieser Meerestiere. In meinen Untersuchungen versuchte ich den Nachweis des Vorkommens von Betain für folgende süssschmeckende drei Arten: Hummer und zwei Muschelarten, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge der Substanz hergestellt wurde.

1) Ptomain III p. 76.
2) Zs. Unters. Nahrungsmittel., **13** (1907). p. 610.
3) Jour. Tokyo Chem. Soc., **30** (1909) pp. 917–967.
4) Siehe vorgängige Beschreibung!

[Jour. of the College of Agr., Tohoku Imp. Univ., Sapporo, Vol. VI, Pt. 10, December, 1915]

I. Hokki (Mactra sachalinensis Schrenck)

1200 gr des vollkommen frischen Fleisches der Muschel wurden in kleine Stücke zerschnitten, mit Wasser bei 50–60° extrahiert und abgepresst. Der Rückstand wurde in derselben Weise dreimal behandelt und etwa 3 Liter als Gesamtauszug erhalten. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Essigsäure schwach angesäuert, mit conzentrierter Tanninlösung versetzt, worauf der dabei entstandene Niederschlag abfiltriert wurde. Das erhaltene Filtrat wurde mit Bleiessig vom überschüssigen Tannin, sowie anderen Eiweissstoffen befreit, ferner wurde durch Schwefelsäure das Blei ausgeschieden. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit derselben Säure zu 5 % angesäuert und mit Phosphor-Wolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit Baryt in der allgemein üblichen Weise zersetzt, mit Schwefelsäure das Baryt beseitigt, sodass dann durch Filtrieren die klare Basenlösung gewonnen werden konnte. Die Lösung wurde dann weiterhin von dem durch Behandlung mit Silbernitratlösung ausgeschiedenen Niederschlag befreit, dazu überschüssige Silbernitrat- und Barytlösung addiert, wornach das entstandene Fällungsprodukt abermals abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde durch Salzsäure und Schwefelsäure von Silber und Baryt befreit, mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederum mit Phosphor-Wolframsäure vollständig gefällt. Der gewonnene Niederschlag wurde mit Baryt zersetzt und das überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Die in Freiheit gesetzte Basenlösung wurde im Vakuum sorgfältig bei niedriger Temperatur verdunstet, wobei zerfliessbare tafelförmige Krystalle entstanden. Dieselben wurden mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug etwa 5 gr.

Die Krystalle waren farblos und durchsichtig, leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, etwas schwerer im Aethylalkohol und ganz unlöslich in Aether. Sie gaben weder die Diazo-noch die Biuret-Reaktion und zeigten weiter bei Erwärmen mit Kupferoxyhydrat keine blaue Färbung im Unterschied zu Aminosäuren. Im Vergleich mit dem aus Krabbenfleisch hergestellten Betain stimmten ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften

ganz überein.

Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem absolutem Aethylalkohol durch Aether krystallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1455 gr Substanz gaben 0.2742 gr CO_2, 0.1209 gr H_2O

0.3 gr Substanz gaben 0.0348 gr N

	C	H	N
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:	51.28	9.40	11.97
Gefunden:	51.36	9.23	11.63

Zur Bereitung des Pikrats wurde eine kleine Menge der umkrystallisierten Substanz in geringer Menge Wasser gelöst, mit gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich schöne gelbe Krystalle abschieden. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert, im Vakuum bei 100° getrocknet und darauf analysiert.

0.3501 gr Substanz gaben 0.2301 gr Pikrinsäure

	Pikrinsäure
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$ $C_6H_3N_3O_7$:	66.19
Gefunden:	65.72

Die umkrystallisierten Krystalle schieden sich als kleine Stäbchen aus; im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolzen sie bei 182° (unkorr.).

Chlorplatindoppelsalz wurde ebenso gewonnen. Zu diesem Zweck wurden die Krystalle in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Darauf fügte ich Chlorplatinlösung hinzu und engte die Lösung im Vakuumexsikkator ein. Die abgeschiedenen kleinen Krystalle wurden durch nochmaliges Krystallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Sie zeigten die Form gelblicher rhombischer Tafeln. Im Kapillarrohr erhitzt, zersetzten sie sich unter Schwarzfärbung bei 246°–247° (unkorr.). Für die Analyse wurde die Masse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1191 gr Substanz gaben 0.0365 gr Pt.

Berechnet für $(C_5H_{11}NO_2HCl)_2$ $PtCl_4$:	30.29
Gefunden:	30.67

Aus diesen Daten ergab sich deutlich, dass die isolierten Krystalle nichts anderes als Betain waren.

II. Hummer (Pandalus sp.)

Über die basischen Bestandteile vom Hummer wurden vor kurzem von U. Suzuki und Y. Irie[1] mit Iseyebi *(Panulirus sp.)* Untersuchungen angestellt und bewiesen, dass in demselben Arginin, Lysin, Histidin, Leucin, Tyrosin, Alanin und Prolin enthalten sind. Da es aber an einer Bemerkung über Betain mangelt, habe ich hier mit Pandalus sp. Untersuchungen vorgenommen.

1200 gr des Fleisches wurden zuerst möglichst fein zerkleinert und im Wassertrockenschrank bei etwa 80° getrocknet. Nachdem das Fleisch ziemlich getrocknet war, wurde es sorgfältig pulverisiert und durch ein feinmaschiges Sieb getrieben. Hierauf mit Aether von Fett und Farbstoffen befreit, mit rektifiziertem Alkohol 30 Minuten lang im Wasserbade gekocht und abgepresst. Diese Operation wurde also zweimal wiederholt. Das gereinigte Filtrat wurde unter vermindertem Druck zu einer kleinen Menge verdunstet, um den Alkohol zu vertreiben. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Zu dieser wässerigen Lösung fügte ich Tanninlösung, worauf der entstandene Niederschlag abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde dann mit Bleiessig vom überschüssigen Tannin befreit und aus dem Filtrat mittels Schwefelsäure das Blei entfernt. Die Mutterlauge wurde nach Ansäuerung mit derselben Säure mit Phosphor-Wolframsäure gefällt und der Niederschlag mit Baryt zersetzt. Die erhaltene Basenlösung wurde zuerst mit Silbernitratlösung versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, und nachher der durch die Silbernitrat- und Barytlösung ausgeschiedene Niederschlag auch entfernt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure und Schwefelsäure vom Silber und Baryt befreit, wiederum mit Phosphor-Wolframsäure gefällt und der Niederschlag mit Baryt zersetzt. Die Lösung wurde im Vakuum verdunstet und im Exsikkator stehen gelassen, wobei sich rhombische tafelförmige Krystalle abschieden. Dieselben wurden mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.0 gr.

1) Jour. Tokyo Chem. Soc., **30** (1909) pp. 930–942.

Die Krystalle waren auch farblos und zerfliessbar, unlöslich in Aether, leicht löslich in Methylalkohol und warmen Aethylalkohol, ergaben weder Diazo- noch Biuretreaktion und zeigten sehr süssen Geschmack.

Für die Analyse wurden die Krystalle aus heissem Aethylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1 gr Substanz gaben 0.1888 gr CO_2 0.0871 gr. H_2O

	C	H
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:	51.28	9.40
Gefunden:	51.50	9.68

Das Pikrat wurde nach der oben geschilderten Weise aus dem umkrystallisierten Präparat dargestellt. Sein Schmelzpunkt lag bei 181–182° (unkorr.). Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2582 gr Substanz gaben 0.03076 gr N

	N
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$ $C_6H_3N_3O_7$:	16.19
Gefunden:	15.79

Zur Umwandlung in das Nitrat wurden 0.5 gr der umkrystallisierten Substanz mit 5 cc normaler Salpetersäure versetzt und langsam, bis die Mischung ungefähr getrocknet war, verdampft. Die dabei entstandenen Krystalle wurden mit absolutem Alkohol verrührt, auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Für die Analyse wurde das Nitrat abermals aus heissem absolutem Alkohol krystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2120 gr Substanz gaben 0.2665 Nitronnitrat

	HNO_3
Berechnet für $(C_5H_{11}NO_2)_2$ HNO_3:	21.21
Gefunden:	21.13

Dieses Sal zlöst sich leicht in Wasser, dagegen etwas schwerer in Aethylalkohol, in Aether jedoch gar nicht auf. Aus heissem Aethylalkohol wird es durch Aether in farblose Prismen umkrystallisiert. Aus ihrer Beschaffenheit sowie dem Analysenwert zu schliessen, müssen die isolierten Krystalle mit Betain vollständig identisch sein.

III. Hotate (Pecten yessoensis Jay)

1500 gr des fein zerschnittenen frischen Fleisches von Hotate wurden mit Wasser von 60° extrahiert und die gereinigten Auszüge mit Tannin, Bleiessig und Phosphor-Wolframsäure behandelt, so wie es mit Hokki der Fall war. Die erhaltene Lösung wurde dann von den durch Silbernitrat, sowie den durch Silbernitrat und Baryt fällbaren Basen befreit. Beim Abdampfen der Mutterlauge unter geringem Druck wurde eine Krystallmasse erhalten, welche sogleich in Aethylalkohol gelöst und durch Aether umkrystalliesiert wurde. Durch nochmaliges Krystallisieren aus Alkohol und Entfärbung mit Tierkohle konnte ich die reine Substanz darstellen, deren Ausbeute etwa 0.7 gr betrug.

Die Krystalle besassen mit dem aus Hummer oder Hokki isolierten Betain grosse Aehnlichkeit, waren farblos und zerfliessbar, von sehr süssem Geschmack. Für die Analyse wurden sie im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1 gr Substanz gaben 0.1865 gr CO_2, 0.0893 gr H_2O

0.2 gr Substanz gaben 0.02367 gr N.

	C	H	N
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:	51.28	9.40	11.97
Gefunden:	50.87	9.92	12.34

Das Pikrat wurde auch dargestellt, es schmolz gegen 182° (unkorr.). Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.25 gr Substanz gaben 0.1670 gr Pikrinsäure

	Pikrinsäure
Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$ $C_6H_3N_3O_7$:	66.19
Gefunden:	66.81

Der Analysenwert stimmt auch mit dem vom Betainpikrat überein.

Wie man oben ersehen kann, ist die Menge des aus Hotate dargestellten Betains geringer als 1 gr und entspricht gar nicht den Erwartungen. Ich erklärte dies mit der Tatsache, dass der süsse Geschmack des Hotatefleisches nur einigen kleinen Teilen der Substanz eigen ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus je 1 kg frischem Fleisch wurden folgende Mengen Betain gewonnen:

Hummer *(Pandalus sp.)*	2.0 gr
Hokki *(Mactra sachalinensis* Schrenk)	5.0 gr
Hotate *(Pecten yessoensis* Jay)	0.6 gr
Krabben *(Paralithodes camtschatica* [1])	2.4 gr
Tintenschnecke *(Polypus punctatus)*	3.7 gr

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. K. Oshima für seinen mir freundlichst gewährten Rat meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) Siehe vorgängige Beschreibung!