

Ueber Ptomaine, welche bei der Fäulniss von Pferdefleisch und Pankreas entstehen.

Von

Dr. S. Adeodato Garcia aus Santiago de Chile.

(II. Mittheilung.)

(Der Redaction zugegangen am 20. November 1892.)

Die Untersuchungen von Hirschler¹⁾ über den Einfluss der Kohlehydrate und einiger anderer Körper der Fettsäurereihe auf die Eiweissfäulniss haben gelehrt, dass die Bildung der aromatischen Fäulnissproducte der Eiweisse, d. h. des Indol, Phenol und Oxysäuren, ausserhalb des Organismus unter den günstigsten Verhältnissen für die Eiweissfäulniss ausbleibt, wenn Kohlehydrate zugegen sind, auch wenn man für die Neutralisation der vorhandenen oder gebildeten Säuren Sorge getragen hat.

Ausser Indol, Phenol und Oxysäuren entstehen wie bekanntlich bei der Eiweissfäulniss noch diejenigen Körper, die man als Ptomaine bezeichnet hat. Es war also von Interesse, zu erfahren, ob auch die Bildung dieser Körper ausbleibt in der Eiweissfäulniss, bei Anwesenheit von Kohlehydrate und unter denselben Bedingungen und Cautelen, welche Hirschler ins Auge gefasst hat.

Auf Veranlassung von Herrn Prf. F. Hoppe-Seyler habe ich in dieser Richtung Untersuchungen angestellt, für dessen Anregung und hochgeschätzter Leitung sei es mir hier gestattet, ihm meinen besonderen Dank auszusprechen.

¹⁾ Hirschler, diese Zeitschrift, Bd. 10, S. 306.

Wie ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ flüchtig hervorgehoben habe, sind die Körper, welche man als Fäulnisproducte der Eiweissstoffe (Ptomaine) beschrieben hat, sehr verschieden und zahlreich. Von diesen Substanzen haben sich bis jetzt das Cadaverin und Putrescin Brieger's²⁾ als sicher vorkommend erwiesen. Man weiss, dass alle diese Körper Verbindungen mit Platinchlorid eingehen, deshalb war der erste Gedanke, die Quantität der gebildeten Ptomaine mittelst Platinchlorid zu bestimmen nach der von Brieger angegebenen Methode. Hierbei blieb natürlich nicht ausgeschlossen, eine weitere Untersuchung über die Qualität der gewonnenen Platindoppelsalze, welche, wie bekanntlich, sehr schwer von einander zu trennen sind, auszuführen. Wie man weiter unten erfahren wird, veranlasste mich die Kenntniss einer neuen und einfachen Methode, diesen ersten eingeschlagenen Weg nicht weiter zu verfolgen; diese neue Methode besteht in der Bildung in Wasser unlöslicher Verbindungen aller Diamine mit dem Benzoylchloridrest beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit starker Natronlauge und Benzoylchlorid.

Nach den Untersuchungen Brieger's ist allgemein bekannt, dass, wenn man Fleisch der Verwesung überlässt, eine reichlichere Ausbeute von Ptomaine sich erzielen lässt, als bei der Fäulniss anderer Substanzen. Die Fäulniss von Fleisch geht noch rascher und stärker vor sich, wenn man die Muskeln mit Pankreas verwesen lässt, wie es Nencki³⁾ mit dem Fibrin und Eiweiss zuerst that.

Bei meinen Untersuchungen wurde die von Hirschler⁴⁾ angegebene Versuchsanordnung gewählt, d. h. ich stellte mir Fleisch- und Pankreasextracte dar, welche natürlich weniger Eiweissstoffe als das extrahirte Material enthalten, ein grosser Nachtheil für die Aussichten der Versuche, aber welche eine

¹⁾ Garcia, diese Zeitschrift, Bd. 17, S. 541.

²⁾ Brieger, Ptomaine, 3 Theile, 1885—86.

³⁾ Nencki, Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisse bei der Fäulniss mit Pankreas, Bern 1876.

⁴⁾ Hirschler, l. c.

gleichmässiger Zusammensetzung haben als Flüssigkeiten, in welchen man Fleisch und Pankreasstücke (vergleiche weiter Seite 563 die Ausbeute von Versuchen X und J und daselbst das verwendete Material) gebracht hat. In dieser Form war die zu erreichende Ausbeute ärmer als in der umgekehrten Weise, aber der Versuch blieb so einwandfrei.

Die Versuchsflüssigkeiten wurden nach der Hirschler'schen Methode hergestellt. Ein Probeversuch wurde folgendermassen bereitet und bearbeitet.

250 gr. fein zerhacktes Pferdefleisch wurden für sich eine Stunde mit 400 cbcm. destillirtem Wasser unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Eine der Fleischportion, ungefähr die gleiche Quantität, von einem sorgfältig abpräparirten und fein zerhacktem Rindspankreas wurde auch mit 400 cbcm. destillirtem Wasser in derselben Weise wie das Fleisch behandelt. Nach einer Stunde wurden die zwei Breimassen getrennt, durch Leinwand filtrirt und ausgepresst. Mit diesen so gewonnenen Fleisch- und Pankreasextracten wurde eine Mischung hergestellt, welche

200 cbcm. Fleischauszug
 200 » Pankreasauszug
 400 » destillirtes Wasser und
 20 gr. Calcium-Carbonat

enthielt. 2 gleiche Kolben (500 cbcm. Inhalt mit A und B bezeichnet), wurden mit je einer Hälfte obiger Mischung gefüllt, in ein grosses Wasserbad gebracht und auf einer Temperatur von 30°—32° C. während 6 Tage unter öfterem Umschütteln der Fäulniss überlassen. Kolben A erhielt ausserdem 16 gr. Rohrzucker.

Nach der angegebenen Zeit wurden die zwei Kolben aus dem Wasserbad herausgenommen, in eine Wanne mit siedendem Wasser gebracht, bis die Temperatur der Flüssigkeit in den Kolben constant wurde und warm filtrirt. Diese Operation geht aber sehr langsam von statten, besonders bei den Flüssigkeiten, in welchen Zucker hinzugesetzt ist. Die erhaltenen Filtrate wurden dann nach der Brieger'schen Methode mit Salzsäure schwach angesäuert und auf

dem Wasserbad bis zur Sympconsistenz eingedampft¹⁾). «Der
 «eingedampfte dickflüssige Syrup wird mit 96 procentigem
 «Alkohol aufgenommen, das Filtrat mit warmer alkoholischer
 «Bleiacetatlösung versetzt. Vom Bleiniederschlage wird ab-
 «filtrirt, zum Syrup eingedampft und dieser noch einmal
 «mit 96-procentigem Alkohol erschöpft. Dieser Alkohol wird
 «nun verjagt, mit Wasser aufgenommen, das Blei durch
 «Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit mit wenig
 «Salzsäure zur Syrupconsistenz eingeengt. Dieser Syrup wird
 «mit Alkohol erschöpft und mit alkoholischer Quecksilber-
 «chloridlösung gefällt.»

Der Quecksilberchloridniederschlag wurde mit Wasser
 ausgekocht, filtrirt, Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt,
 filtrirt, Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und mit der
 aus dem Quecksilberchlorid gewonnenen Ptomainlösung zu-
 sammengemischt. (Siehe unten).

«Das Quecksilberfiltrat, von Alkohol und Quecksilber
 «befreit, wird eingedampft, wobei die überschüssige Salz-
 «säure durch Soda sorgsam abgestumpft wird» — bis zur
 schwachen sauren Reaktion — «alsdann wird nochmals mit Al-
 «kohol erschöpft, um die anorganischen Bestandtheile möglichst
 «abzutrennen. Der alkoholische Rückstand wird in Wasser
 «gelöst, die Salzsäure durch Soda gebunden und mit Salpeter-
 «säure angesäuert, alsdann mit Phosphormolybdänsäure ver-
 «setzt. Die abfiltrirte Phosphormolybdänsäuredoppelverbindung
 «wird durch neutrales Bleiacetat zerlegt, welche Manipulation
 «man durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade be-
 «schleunigen kann.»

Nach Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff
 wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingeengt, nach
 schwachem Ansäuern mit Salzsäure und mit der vorher
 gewonnenen Lösung (siehe oben) zusammengemischt.

Die Endlösungen beider Versuche A und B wurden mit
 Platinchlorid versetzt auf dem Wasserbad bis zur Trockne
 verdampft, der Niederschlag erst mit Alkohol, dann mit Aether

¹⁾ Brieger, l. c., III. Theil, S. 21—22.

auf einem vorher gewogenen Filter gewaschen. Das auf 100° C. getrocknete Platingemeng wog nur einige Milligramm.

Dieser Probeversuch mit Flüssigkeitsquantitäten, wie oben angegeben worden ist, zeigt, dass die angewendeten Mengen ungenügend sind in Folge des grossen Verlustes, welchen man durch die complicirte Methode erleidet, um ein sicheres Criterium zu gewinnen. Es wurden deshalb die Untersuchungen mit zwei Mal so grossen Portionen fortgesetzt, als sie Hirschler angewendete, und zu derselben Zeit zwei gleiche Versuche angestellt wie folgt.

Versuche I—II.

500 gr. zerhacktes Pferdefleisch und 500 gr. fein zer kleinert abpräparirtes Rindpankreas wurden je mit 800 cbcm. Wasser eine Stunde, wie oben erwähnt, für sich stehen gelassen.

Mit den erhaltenen Flüssigkeitsextracten wurden vier Kolben (1 Liter Inhalt) gefüllt. Jeder Kolben erhielt

- 200 cbcm. Fleischextract,
- 200 » Pankreasextract,
- 400 » Wasser,
- 40 gr. Calcium-Carbonat.

Zwei Kolben wurden mit I-A und I-B und die zwei anderen mit II-A und II-B bezeichnet. Kolben I-A und II-A erhielten ausserdem je 32 gr. Rohrzucker. Nach sechstägigem Stehen der vier Kolben im Wasserbad auf 30° C. Temperatur wurden die Versuchsflüssigkeiten in der angegebenen Weise behandelt.

Zu dieser Zeit wurde die Arbeit über Gewinnung von Pentamethylen- und Tetramethylendiamin als Dibenzoylverbindungen durch Baumann und v. Udránszky¹⁾ veröffentlicht. Ich habe diese Methode angewendet, als die Lösungen nach der Brieger'schen Methode bereit waren, mit Platinchlorid die Ptomaine gefällt zu werden. Die Lösungen der Ptomaine, welche durch Quecksilberchlorid

¹⁾ Baumann und v. Udránszky, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888, S. 1744 u. 2938.

niedergeschlagen, und die Lösungen der anderen Ptomaine, welche aus dem Quecksilberchloridfiltrat gewonnen waren, wurden bei demselben Versuche zusammengemischt, auf dasselbe kleine Volumen in den vier Versuchen eingeeengt und jede so erhaltene Lösung mit 40 ccm. Natronlauge (10%) und 4 ccm. Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach diesem verschwunden war. In den Versuchen I-A und II-A wurde zuerst untersucht, ob noch Zucker vorhanden war. Eine kleine Probe der Lösungen mit Schwefelsäure gekocht, dann mit Natronlauge und Kupfersulfat geprüft, ergab ein negatives Resultat. Diese Prüfung zeigt, dass der Zucker nach der sechstägigen Fäulniss vollständig umgewandelt war.

Die von Flüssigkeit abfiltrirten Benzoylniederschläge wurden in warmem Weingeist gelöst und mit viel Wasser gefällt. Nach der dritten Krystallisation wurden die gewonnenen Benzoylgemenge bei 100° getrocknet und dann gewogen. Das Benzoylfiltrat wurde auch für sich auf weitere Mengen von Benzoylverbindungen mittelst Ansäuren durch Schwefelsäure, wiederholtes Schütteln mit Aether und Fällung der eingeeengten ätherischen Lösung durch 12% Natronlauge untersucht. Aus diesem Benzoylfiltrat sind nur sehr geringe Quantitäten von Benzoylverbindungen gewonnen, wesshalb dasselbe in den weiteren Versuchen nicht mehr berücksichtigt worden ist. Vielleicht verursacht die Concentration der mit Benzoylchlorid geschüttelten Lösungen so wie die verhältnissmässig grosse Menge des angewendeten Reagenz eine fast vollständige Ausfällung der vorhandenen Diamine.

Die gewonnenen Benzoylverbindungen gaben nach dem Trocknen folgende Gewichtsmenge:

Versuch I.

Benzoylgemeng aus der Portion I—A = 0,146 gr.
 » » » I—B = 2,040 »

Versuch II.

Benzoylgemeng aus der Portion II—A = 0,145 gr.
 » » » II—B = 1,605 »

Diese Zahlen zeigen ganz deutlich, dass in den Verwesungsflüssigkeiten I—A und II—A, in welchen Rohrzucker

hinzugesetzt wurde, eine starke Verminderung der Ptomainbildung stattgefunden hat, wenn man die erhaltenen Benzoylgemenge ausschliesslich als Benzoylverbindungen der Ptomaine betrachtet. Nach dem Gesagten blieb also noch zu untersuchen, was für Körper diese Benzoylgemenge bildeten. Davon nachher.

Versuche III—IV.

Diese Versuche wurden in derselben Weise wie I und II angestellt. Nachdem die Kolben III A, III B, IV A und IV B im Wasserbad bei 30° C. 6 Tage lang gestanden hatten, wurden sie herausgenommen, in siedendes Wasser gebracht, dann filtrirt, auf dem Wasserbad eingengt und der so erhaltene Syrup mit 96 proc. Alkohol verschiedene Male extrahirt. Das alkoholische Extrat wurde alsdann destillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die erhaltene wässerige Lösung filtrirt, dann auf dem Wasserbad bis auf ein kleines Volumen (auf das gleiche bei allen vier Versuchen) eingengt, und jede Lösung mit je 40 cbcm. 10 proc. Natronlauge und 5 cbcm. Benzoylchlorid in der bekannten Weise geschüttelt. Die nach der dritten Umkrystallisation aus Wasser getrockneten Benzoylgemenge gaben gewogen folgende Werthe:

Versuch III.

Benzoylgemeng aus der Portion III—A = 1,093 gr.
 » » » » III—B = 1,870 »

Versuch IV.

Benzoylgemeng aus der Portion IV—A = 0,970 gr.
 » » » » IV—B = 1,912 »

Auch Versuche III—A und IV—A zeigten vor der Benzoylirung keine Spur von Zucker.

Bei der Bearbeitung der Versuchsflüssigkeiten in der eben geschilderten Weise wurde eine Zeitersparniss gegenüber der Methode von Brieger gewonnen, dagegen trat hier ein Uebelstand zu Tage, welcher bei den Versuchen I und II nicht eingetreten war, nämlich die Bildung einer öligen Masse, welche den krystallinischen Niederschlag der Ptomaine mit sich zu Boden reist und auf dem Boden festhaftet, besonders bei den Versuchen, die Rohzucker erhielten.

Nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser verschwindet diese Masse nach und nach. In den Versuchen III—A und IV—A blieben die Massen nach dem dritten Umkrystallisiren noch deutlich verunreinigt, daher die etwas höheren Werthe mit denen der vorigen Versuche verglichen.

Um die Zusammensetzung der Fäulnisproducte, welche eine Verbindung mit dem Benzoylrest geben, zu untersuchen, wurde ein besonderer Nebenversuch angestellt. Damit wurde bezweckt, die gewonnenen Benzoylgemenge intact zu erhalten für den Fall, dass eine solche Untersuchung missglücken würde oder, was zu erwarten war, dass sie mit vielem Verluste geknüpft wäre. In dieser Weise blieb mir ferner das Material erhalten für die Untersuchung auf die Quantität der verschiedenen Benzoylptomaine in den einzelnen Versuchen. Es wurde auch bedacht, dass die kleinen Mengen von nur wenig über 1 gr. der Benzoylniederschläge, die aus den beschriebenen Versuchen gewonnen waren, ungenügend sein konnten, um bei einer Trennung der zwei oder drei, vielleicht auch noch mehrerer Benzoylptomaine, die man in dem Gemenge zu finden hoffte, von einander wägbare Quantitäten zu erzielen. Deshalb wurden zu gleicher Zeit zwei grosse Versuche angestellt, die diesen Uebelstand vermieden.

Versuche V—VI und Nebenversuche.

Am 8. December 1890 wurden 3000 gr. Pferdefleisch und 4 Rindpankreas (wie beschrieben bereitet), mit je 6400 cbcm. Wasser zwei Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Alsdann wurden die Extracte durch Leinwand filtrirt und ausgepresst. 4 Kolben von etwas über vier Liter Inhalt und mit V—A, V—B, VI—A und VI—B bezeichnet, erhielten am 8., 8 Uhr P. M., je:

1600 cbcm. Fleischextract,
1600 » Pankreasextract,
80 gr. Calcium-Carbonat.

Kolben V—A und VI—A erhielten ausserdem je 128 gr. Rohrzucker. Um 1 Uhr P. M. des folgenden Tages wurden sämmtliche Flaschen im Wasserbad auf 30° C. gebracht.

Nebenversuch. Das extrahirte Fleisch wurde am 9. mit 3500 und das extrahirte Pankreas mit 2700 cbcm. Wasser 12 Stunden stehen gelassen. Mit den gewonnenen Extracten wurden zwei grosse Kolben gefüllt.

Kolben X erhielt:
 1268 cbcm. Fleischextract,
 1082 » Pankreasextract,
 60 gr. Calcium-Carbonat.

Kolben J erhielt:
 582 cbcm. Fleischextract,
 410 » Pankreasextract,
 188 gr. extrahirtes Fleisch,
 178 » » Pankreas,
 25 » Calcium-Carbonat.

Nach 7tägiger Verwesung bei 30° C. im Wasserbad der Versuche X und J wurden die zwei Kolben in siedendes Wasser gebracht, dann filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Die syrupösen Massen wurden zuerst mit 96procentigem Alkohol und gleichen Theilen Aether, dann mit Alkohol mehrere Male extrahirt. Der alkoholätherische und der alkoholische Auszug wurden jeder für sich abdestillirt, die Rückstände mit Wasser aufgenommen, die wässerigen Lösungen desselben Versuches zusammengemischt, auf ein kleines Volumen im Wasserbad eingengt und gleich mit 80 cbcm. 10proc. Natronlauge und 10 cbcm. Benzoylchlorid unter guter Abkühlung so lange geschüttelt, bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches. Die so erhaltenen Benzoylgemenge wurden in der bekannten Weise drei Mal umkrystallisirt, getrocknet und gewogen. Die Resultate waren folgende:

Benzoylgemeng aus Versuch X = 2,058 gr.
 » » » J = 3,140 ».

Diese letzte Ausbeute wurde zuerst zur Trennung der benzoylirten Ptomaine benutzt.

Nach den Untersuchungen Brieger's und Böcklisch's¹⁾ war zu erwarten nicht weniger als vier Ptomaine in Ver-

¹⁾ Brieger, Ptomaine, 1885--86.

bindung mit dem Benzoylrest zu gewinnen. Von diesen Ptomainen mussten sicher Cadaverin und Putrescin da sein. Sollten auch das Neuridin, $C_5H_{14}N_2$ und das Saprin, $C_5H_{16}N_2$ wirklich bei der Fäulniss des Fleisches vorkommen, so war höchstwahrscheinlich, dass diese Körper in Folge ihrer Constitution eine Verbindung mit dem Benzoylrest geben würden.

Baumann und v. Udránszky¹⁾ haben eine Methode beschrieben, die sie zur Trennung des Dibenzoylpentamethyldiamins vom Dibenzoyltetramethyldiamin anwendeten und welche sich auf die schwere Löslichkeit der letzteren Benzoylverbindung in Aether stützt. Ich suchte in folgender Weise auch eine Trennung zu erzielen.

Die 3,140 gr. Benzoylgemenge des J-Versuches wurden in möglichst wenig warmem Weingeist gelöst und mit der 30fachen Menge Aether gemischt. Nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Orte wurde der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Alkohol gelöst und die Lösung ins Wasser gegossen. Der gewonnene Niederschlag, bei $100^\circ C.$ getrocknet und gewogen, gab eine Gewichtsquantität von 0,08 gr., schmolz bei 175° und war demnach die Dibenzoylverbindung des Putrescins, welche bei 175° nach den Angaben Baumann's und v. Udránszky's schmilzt.

Das ätherische Filtrat wurde abdestillirt, der Rückstand in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag zeigte keinen einheitlichen Schmelzpunkt: er sinterte bei 121° und war vollständig geschmolzen erst bei 135° ; es war also in dem Gemenge immer noch eine Substanz, welche höher als Benzoylpentamethyldiamin schmilzt, vorhanden. Das Benzoylgemenge wurde deshalb nochmals mit etwas weniger Aether behandelt; so wurden zwei Portionen gewonnen, von welchen die eine (Aetherrückstand) bei 172° schmolz und die Andere (aus Aetherfiltrat) wieder bei 121° sinterte und bei 132° vollständig schmolz. Es war hier sicher ein Gemenge noch vorhanden. Eine Tren-

¹⁾ Baumann und v. Udránszky, diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 566.

nung durch Benzol, Aceton, Petroläther, Acetessigäther, Chloroform und andere Lösungsmittel wurde nicht erzielt.

Der Gedanke, dass ausser Dibenzoylpentamethylendiamin noch Benzoesäure in dem Gemenge sein könnte, liess mich eine Entfernung derselben durch warmes Wasser hoffen. Das Gemeng wurde desshalb in etwas Weingeist gelöst, mit dem 30fachen destillirten Wasser gefällt, auf dem Wasserbad bis auf 90° erwärmt und auf dieser Temperatur eine Stunde digerirt. Die milchige Flüssigkeit klärte sich nach und nach und auf der Oberfläche bildete sich eine Schicht von feinen glänzenden Blättchen. Die warme, durch Asbest und mittelst einer Wasserstrahlpumpe rasch filtrirte Flüssigkeit, trübte sich gleich und nach dem Erkalten zeigte sich eine in feine Nadeln und Blättchen krystallisirte Substanz, welche bei 124° — 129° schmolz. Der auf dem Filter zurückgehaltene Niederschlag in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt ergab einen Schmelzpunkt von 174° ; war in Folge dessen fast reines Dibenzoyltetramethylendiamin.

Die bei 124° — 129° schmelzende Substanz wurde wieder in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, im Wasserbad auf 80° C. erwärmt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde digerirt. Die aus dem Filtrate erhaltene Benzoylverbindung schmolz jetzt genau bei 126° . Der im Wasser unlösliche Theil dagegen bei 130° .

Die Dibenzoylverbindung, welche bei 126° schmolz, wurde getrocknet und gewogen. Mit den gewonnenen 0,6105 gr. wurden zwei C- und H-Analysen und zwei N-Bestimmungen ausgeführt. über deren Resultate schon in meiner obigen ersten Mittheilung berichtet worden ist¹⁾).

Mit dem aus dem Versuche X erhaltenen Material wurden weitere Untersuchungen der niedrig schmelzenden Benzoylverbindung vollzogen. Hier wurde die Trennungsmethode, die ich in der erwähnten Mittheilung beschrieben habe²⁾ und welche als die beste sich bewährt hat, eingeschlagen. In der

¹⁾ Garcia, l. c., S. 547—548.

²⁾ Derselbe, l. c., S. 546—547.

Weise wurde eine Benzoylverbindung gewonnen, deren Schmelzpunkt constant bei 125° — $125,5^{\circ}$ blieb. Sie wurde durch Salzsäure und Alkohol verseift und mit dem salzsauren Salz die Platindoppelverbindung dargestellt. Die für C, H, N und Pt erhaltenen Werthe lassen für die Substanz die Formel $C_6H_{16}N_2$ berechnen, ich habe sie mit dem Namen Hexamethylendiamin vorläufig bezeichnet. Neben ihr sind bei den Versuchen X und J nur zwei Benzoylverbindungen vom Schmelzpunkt 130° und resp. 175° gefunden, sie können deshalb keine anderen Körper als das Dibenzoylpentamethylendiamin und das Dibenzoyltetramethylendiamin sein.

Diese Versuche beweisen also deutlich, dass bei der Fäulniss von Fleische bei Anwesenheit von Pankreas nur das Hexamethylendiamin, das Cadaverin und das Putrescin sich bilden. Wie ich vorher citirt habe, sind von Brieger das Saprin und von Brieger und Böcklisch das Neuridin bei der Fäulniss von Cadaverorganen (Saprin), Fleisch und Barschfleisch (Neuridin) als vorkommend angegeben. Wenn diese Körper in meinem Versuche zugegen gewesen wären, würden sie wohl in Folge ihrer Diaminconstitution eine Verbindung mit dem Benzoylrest gegeben haben, was nicht der Fall gewesen ist.

Aus dem Gesagten wird man auch bemerkt haben, dass die Trennung der drei vorhandenen Benzoylsubstanzen quantitativ nicht zu erreichen ist. Baumann und v. Udránszky haben eine glatte Trennung des benzoylirten Cadaverin und Putrescin mit Aether erzielt, aber diese Forscher haben selbst bemerkt¹⁾ dass, wenn auch Benzoylputrescin in Aether fast unlöslich ist, es sich darin löst, wenn Substanzen, welche sehr löslich in Aether sind, wie z. B. Benzoessäure, zugegen sind. Meine Substanz löst sich gut in Aether, und das wird die Ursache sein, wesshalb Benzoylputrescin sich in Aether löst, wenn sie zugegen ist. Wenn man in Folge dessen die Trennung des Gemenges mit Aether und warmem Wasser erreichen will, muss man die Behandlung oftmals wiederholen, was viel Verlust verursacht.

¹⁾ Baumann und v. Udránszky, diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 365.

Nachdem festgestellt war, dass das Benzoylgemeng nur aus diesen drei erwähnten Verbindungen besteht, wurden die Versuche V und VI weiter bearbeitet. Diese Versuche, welche am 14. December, 10 Uhr A. M., d. h. nach fünftägiger Fäulniss, aus dem Wasserbade herausgenommen waren, wurden in derselben Weise wie Versuche X und J bearbeitet. Die gewonnenen wässerigen Endlösungen wurden bei den vier Versuchen auf dasselbe Volumen eingeeengt und mit 80 cbcm. 10proc. Natronlauge und 10 cbcm. Benzoylchlorid wie sonst geschüttelt. Die Benzoylniederschläge wurden wie früher drei Mal umkrystallisirt, aber hier waren die öligen Massen in grösserer Menge vorhanden. In der Meinung, sie könnten Verbindungen von Kohlehydraten sein, habe ich das Gemeng in Weingeist gelöst, auf dem Wasserbad in einem Kolben die Lösung erwärmt, Wasser in kleinen Portionen hinzugesetzt und auf 95° erhitzt. Bei dieser Behandlung ging ein Theil der Benzoyldiamine in Lösung, während die ölige Masse und ein kleiner Theil der Diamine ungelöst blieben. Filtrirt man jetzt die Flüssigkeit durch Asbest warm und rasch mittelst der Wasserluftpumpe, so erzielt man eine Reinigung der Ptomaineverbindungen. Die zwei- oder dreimalige Wiederholung der Operation erlaubt die fast vollständige Entfernung der öligen Masse. Dass dieser Körper durch kochendes Wasser nicht zerstört wird, spricht gegen die Annahme, er sei eine Benzoylverbindung irgend eines Kohlehydrats. Ich glaube in der nächsten Zeit eine Untersuchung dieser Verbindung anstellen zu können.

Die in der angegebenen Weise gereinigten Benzoyldiamine wurden nochmals aus dem Wasser umkrystallisirt, dann getrocknet und gewogen.

Die Wägung gab folgende Resultate:

Versuch V.

Benzoylgemeng aus dem Versuch V—A = 1,926 gr.
 » » » » V—B = 3,298 »

Versuch VI.

Benzoylgemeng aus dem Versuch VI—A = 2,461 gr.
 » » » » VI—B = 4,484 »

Auch hier ist die Hemmung der Ptomainebildung in den Versuchen, welche Kohlehydrate erhielten, sehr deutlich, und auch hier sind die Werthe der Versuche V—A und VI—A etwas höher in Folge der Verunreinigung, welche besonders den Zuckerlösungen anhaftet.

Die Trennung der einzelnen Benzoylverbindungen durch Aether und warmes Wasser wurde das erste Mal nicht erzielt, und da diese Operation viel Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich mich entschlossen, die Publikation der gewonnenen Resultate nicht länger zu verzögern, um so mehr, als diese Versuche in Folge der chilenischen Revolution vom vorigen Jahre und noch durch andere unüberwindliche Umstände fast zwei Jahre unterbrochen werden mussten.

Soviel lässt sich aber jetzt mittheilen, nämlich: 1. dass bei der Fäulniss von Fleisch und Pankreas bei An- und Abwesenheit von Kohlehydraten (Zucker) sich dieselben Diamine bilden; 2. dass die Bildung dieser Körper fast auf die Hälfte sinkt, wenn Kohlehydrate zugegen sind.

Schon Hirschler¹⁾ hat die Hypothese aufgestellt, «dass die Gegenwart von Stoffen, die noch leichter als die Eiweissstoffe durch Fäulniss verändert werden, die Eiweissfäulniss beeinträchtigen.» Hirschler glaubt ferner, dass die Spaltpilze, welche sich bei der Fäulniss der Kohlehydrate fortpflanzen, «die die Eiweissstoffe zersetzenden Spaltpilze direct nachtheilig beeinflussen;» und dass Substanzen, wie z. B. milchsaurer Kalk im Stande seien, die Bildung von aromatischen Körpern bei der Eiweissverwesung fast vollständig aufzuheben²⁾.

Eine Erklärung, in welcher Weise die Hemmung der Eiweissfäulniss bei Anwesenheit der erwähnten Stoffe stattfindet, bedarf weiterer Untersuchungen. Es lässt sich der Vorgang, besonders was die Diaminbildung anbetrifft, jetzt noch nicht genügend erklären, da man bis jetzt nicht weiss.

¹⁾ Hirschler, l. c. S. 307.

²⁾ Derselbe, l. c. S. 313.

in welcher Weise diese Diaminbildung hervortritt, und aus welcher Substanz oder aus welchen Substanzen die fraglichen Ptomaine ihren Ursprung nehmen. Ob da Oxydationsprocesse wie Baumann und v. Udránszky¹⁾ es andeuten, oder Reductionsvorgänge sich abspielen, lässt sich bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit sagen.

¹⁾ Baumann und v. Udránszky, l. c., S. 591.
