

Ueber Cadaverin und Cholin aus faulem Pferdefleisch.

Von

Dr. Wl. Gulewitsch.

(Med.-chemisches Laboratorium zu Moskau.)
(Der Redaction zugegangen am 17. October 1894.)

Bei einer Untersuchung über Ptomatine¹⁾, welche in hiesigem medicinisch-chemischen Laboratorium ausgeführt wurde, blieb ein grosser Vorrath von unreinem Cadaverin-quecksilberchloriddoppelsalz. Da bis heut zu Tage es, meines Wissens, noch keine ausführlichere Beschreibung der Eigenschaften dieses Doppelsalzes gibt, so glaubte ich, dass seine genauere Untersuchung nicht überflüssig sein würde. Besonders hatte ich die Absicht, zu erforschen, ob ausser der von Bocklisch²⁾ beschriebenen Verbindung des Cadaverins mit 4 Mol. HgCl_2 hier noch Verbindungen mit anderem, namentlich minderen Quecksilbergehalte zu isoliren waren; dies war um so interessanter, da bekanntlich die Cadaverinverbindung stets mit 4 Mol. HgCl_2 erhalten wurde, während das Pentamethyldiamin eine solche mit 3 Mol. HgCl_2 gab, und es nur später Ladenburg³⁾ gelungen war, die Verbindung des Pentamethyldiamins mit 4 Mol. HgCl_2 darzustellen. Ausserdem, sobald ich die Quecksilberverbindung des Cadaverins hatte, dessen Isolirung aus Fäulnissproducten so mühsam und

¹⁾ Ich ziehe vor, den Ausdruck «Ptomatin» anzuwenden, welcher grammatisch richtiger ist, als der Name «Ptomain».

²⁾ Oscar Bocklisch. Brieger's Untersuchungen über Ptomaine. Dritter Theil, 1886, S. 50.

³⁾ A. Ladenburg. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XX, S. 2216.

kostspielig ist, wollte ich noch einige seiner Verbindungen darstellen, um sie mit den von anderen Verfassern beschriebenen Verbindungen des Cadaverins und Pentamethyldiamins zu vergleichen.

Das Cadaverinquecksilberdoppelsalz, welches in meinen Händen war, wurde nach Brieger's¹⁾ Methode aus Pferdefleisch dargestellt. 1 Centner fein zerhackten Fleisches wurde bei etwa $+15^{\circ}$ ohne Umrühren 4 Monate der Fäulniss überlassen, dann mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, filtrirt. Das Filtrat wurde zur Syrupdicke eingedampft, der Syrup mit 95proc. Alkohol aufgenommen, das neue Filtrat mit warmer alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Vom Bleiniederschlage wurde abfiltrirt, zum Syrup eingedampft und dieser noch einmal mit 95proc. Alkohol erschöpft. Dieser Alkohol wurde 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 Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Quecksilberchloridniederschlag wurde in heissem Wasser gelöst, durch H_2S zerlegt und das eingedampfte Filtrat mit abs. Alkohol erschöpft, um Putrescin zu eliminiren. Die alkoholische Lösung wurde wieder mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Nach Erkalten schied sich Quecksilberchloridverbindung (ca. 130 gr.) in grossen (ca. 2—3 cm. im Durchmesser) warzigen Aggregaten aus, die aus dunkelbraunen, fest zusammengewachsenen Prismen mit zugespitzten Enden bestanden; diese Drusen waren von so grosser Festigkeit, dass es ziemliche Anstrengung kostete, sie mit Pistill zu zerdrücken. Beim Umkrystallisiren dieser Verbindung aus kochendem Wasser trat in prägnanter Weise die Fähigkeit der Ptomainverbindungen hervor, ihre Krystallform zu ändern²⁾; aus der Mutterlauge der zweiten Krystallisation erhielt ich nämlich

¹⁾ L. Brieger. Untersuchungen über Ptomaine. III. Th., S. 19.

²⁾ Vgl. O. Bocklisch. Op. c., S. 60.

dünne, gelbliche, einzelne oder sternförmig gruppirte, rhombische Tafeln mit stark abgerundeten stumpfen Winkeln, an Krystalle der Harnsäure erinnernde, von oben beschriebenen Prismen ganz verschiedene; beim fortdauernden Umkrystallisiren gingen alle Prismenaggregate allmählig in rhombische Tafeln über. Doch erwies sich auch diese Form als keine constante; je mehr die Verbindung beim Umkrystallisiren sich entfärbte, desto länger wurden die Krystalle, welche nun sehr hübsche, sternförmige, äusserst zerbrechliche Aggregate von dünnen, fast farblosen, verlängerten sechsseitigen, grösstentheils aber sehr stark ausgedehnten dreieckigen Tafeln bildeten. Bei weiterer Reinigung erhielt ich unerwartet beim Erkalten der heissen Lösung eine ungemein schöne, flaumige, silberfarbige Masse, die weichem Pelze sehr ähnlich war; sie wurde aus grossen Tafeln zusammengesetzt, welche so breit und lang waren, dass sie sich bei leichtestem Anrühren zerstreuten; nun war die Verbindung ganz farblos¹⁾. Noch auf einen Umstand wollte ich aufmerksam machen: wenn man die Quecksilberchloridverbindung auf dem Wasserbade allmählig unter Umrühren erwärmt, dann löst sie sich in heissem Wasser ziemlich leicht; stellt man aber das Gemisch von der Verbindung und kaltem Wasser auf siedendes Wasserbad und lässt es ruhig stehen, so verwandeln sich zuweilen die Krystalle in undurchsichtige Häutchen, die sehr schwer selbst in heissem Wasser löslich sind und sich beim Erkalten der heissen Lösung abermals als Häutchen ausscheiden; setzt man einem solchen Gemisch ein Paar Tropfen Salzsäure zu, dann lösen sich die Häutchen schnell und scheiden sich nach dem Erkalten in rhombischen resp. sechsseitigen Tafeln aus.

Auf diese Weise habe ich durch zahlreiche (über 50) Krystallisationen die oben beschriebenen derben dunkelbraunen Prismen in äusserst zerbrechliche, farblose Tafeln übergeführt, welche Niemand für die von der ersten Form abstammenden

¹⁾ Beim Umkrystallisiren der Verbindung erhielt ich immer einen gefärbten, amorphen, selbst in heissem Wasser sehr schwer löslichen Rückstand, dessen Menge sich mit fortschreitender Reinigung der Substanz nach und nach minderte.

halten könnte. Die Schwierigkeit der Reinigung war noch durch Anwesenheit einer anderen Verbindung vergrößert, welche sich in kurzen Prismen ausschied und welche ich Anfangs für eine neue Modification der Krystallform von Cadaverindoppelsalz hielt, bis ich mich überzeugt habe, dass sie trotz den wiederholten Krystallisationen ihre Form bewahrt. Diese Verbindung ist weiter unten beschrieben (S. 298).

Das gereinigte, ganz farblose Cadaverinquecksilberdoppelsalz konnte nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden, weil es dabei, sogar auf dem Wasserbade, fortwährend an Gewicht verliert. In vacuo über H_2SO_4 getrocknet, wobei es kein Krystallwasser verlor, wurde es analysirt.

- I. 1,7711 gr. Substanz gaben 0,3130 gr. CO_2 und 0,2267 gr. H_2O .
- II. 0,4250 gr. Substanz lieferten 0,3142 gr. HgS . Das Filtrat und Waschwasser wurden mit chem.-reinem Na_2CO_3 gesättigt ¹⁾, verdampft, in Wasser gelöst; in der Lösung wurde der Chlorgehalt bestimmt; es wurde 0,4855 gr. $AgCl$ erhalten.
- III. Endlich resultirten aus 0,8797 gr. Substanz 18,5 ccm. N bei 20,5 und 756 mm. Bar.

	Gefunden:			Berechnet für $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4HgCl_2$
	I	II.	III.	
C	4,81	—	—	4,76
H	1,43	—	—	1,27
N	—	—	2,39	2,23
Cl	—	28,25	—	28,15
Hg	—	63,74	—	63,59

Folglich hatte ich dasselbe Doppelsalz des Cadaverins wie Bocklisch; nach seinen Angaben krystallisirt es in jungen farblosen Nadeln ²⁾, seltener in Blättchen ³⁾ und ist leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Bocklisch ⁴⁾ erhielt aus verschiedenen Quellen das Queck-

¹⁾ Später nahm ich in ähnlichen Fällen chemisch-reines $CaCO_3$, da man mit Na_2CO_3 einen etwas gelblich-bräunlichen Niederschlag des Silberchlorids erhält.

²⁾ Oscar Bocklisch. Op. c., S. 50, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XX, S. 1441.

³⁾ Derselbe. Brieger's Untersuchungen über Ptomaine, III. Th., S. 58.

⁴⁾ Derselbe. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, I. c.

silberdoppelsalz des Cadaverins immer mit 4 Mol. HgCl_2 , es war gleichgültig, ob er in alkoholischer oder wässriger Lösung die Fällung vornahm, während Ladenburg¹⁾ aus dem Pentamethyldiamin anfänglich nur die Verbindung mit 3 Mol. HgCl_2 bereiten konnte. Ich glaube, dass die Ursache der Verschiedenheit in der Zusammensetzung von Quecksilberchloriddoppelsalzen des Cadaverins und Pentamethyldiamins vielleicht darin liegt, dass zur vollständigen Fällung der Ptomaine ein grosser Ueberschuss von Quecksilberchlorid unentbehrlich ist, während Ladenburg, der mit reinem Pentamethyldiaminchlorid arbeitete, kein Bedürfniss hatte, einen solchen Ueberschuss zu verwenden, bis er es absichtlich gethan hat. Weiter werde ich zeigen, dass das Quecksilberchloriddoppelsalz des Cadaverins beim Erwärmen einen Theil des Quecksilberchlorids leicht verliert, so dass man die Möglichkeit nicht verneinen kann, dass ausser Verbindungen mit 3 und 4 Mol. HgCl_2 noch solche mit einem grösseren Gehalt des Quecksilberchlorids existiren, und dass die beschriebene unerwartete Krystallformveränderung vom Uebergange dieser Verbindungen in die mit einem minderen Quecksilbergehalte abhängig sein könne. Da die Formenveränderung zu der Zeit stattfindet, als die Verbindung noch sehr verunreinigt ist, so macht dieser Umstand bei verhältnissmässig geringem Unterschiede im Quecksilbergehalte (die Verbindung mit 4 Mol. HgCl_2 enthält z. B. 63,59% Hg, die Formel mit 5 Mol. HgCl_2 verlangt 65,41% Hg) nur sehr wenig Hoffnung, diese Frage mit Hülfe der Analyse entscheiden zu können, und ich habe mich sogar entschlossen, einem solchen Versuche zu entsagen.

Zur weiteren Identificirung der von mir erhaltenen Verbindung mit der von Bocklisch beschriebenen kann auch der Schmelzpunkt dienen. Meine Verbindung schmolz bei $214,5^\circ$ ohne merkliche Zersetzung; Bocklisch²⁾ fand den Schmelzpunkt = 214° , Ladenburg³⁾ führt 216° an.

¹⁾ A. Ladenburg. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 2585.

²⁾ O. Bocklisch. Brieger's Untersuchungen über Ptomaine. III. Th., S. 50.

³⁾ A. Ladenburg. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XX., S. 2216.

Die beschriebene Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Ich bestimmte ihre Löslichkeit in Wasser bei 21° nach V. Meyer's Verfahren¹⁾.

IV. 12,788 gr. der Lösung hinterliessen 0,3814 gr. des über H_2SO_4 getrockneten Rückstandes.

Also löst sich ein Gewichtstheil in 32,5 Th. Wasser resp. 100 Th. Wasser lösen 3,07 Th. des Salzes.

Wie oben gesagt, verliert die Substanz beim Erwärmen selbst auf dem Wasserbade, an Gewicht. Ich trocknete eine Portion zuerst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschranke bei 95—100° und 125—135°, wobei der Verlust des Gewichtes 18,33% betrug. Das Salz war fast unverändert, nur wurde es sehr schwach bräunlich; die Luft im Schranke war erstickend. Die Analyse dieses getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

V. 0,6618 gr. Substanz gaben 0,1469 gr. CO_2 und 0,0990 gr. H_2O .

VI. Aus 0,3747 gr. Substanz resultirten 9,75 ccm. N bei 20,5° und 755 mm. Bar.

VII. Endlich lieferten 0,6129 gr. Substanz 0,4318 gr. HgS . Aus dem Filtrate wurde es 0,7140 gr. $AgCl$ erhalten.

Wenn wir annehmen, dass aller Gewichtsverlust beim Trocknen nur von Verflüchtigung des Quecksilberchlorids abhängig ist, so sehen wir, dass die gefundenen Zahlen mit den unter dieser Annahme berechneten ziemlich gut übereinstimmen, besonders wenn wir die Schwierigkeit erwägen, mit welcher die Elementaranalyse einer Verbindung verknüpft ist, die N, Cl und Hg gleichzeitig enthält.

	Gefunden:			Berechnet für
	V.	VI.	VII.	$C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4HgCl_2$ ohne 18,33% $HgCl_2$:
C	6,05	—	—	5,83
H	1,67	—	—	1,56
N	—	2,95	—	2,73
Hg	—	—	60,74	61,28
Cl	—	—	28,81	28,60

Somit verliert das Cadaverinquecksilberchlorid beim Erhitzen bis auf 135° ausschliesslich Quecksilberchlorid.

¹⁾ V. Meyer. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. VIII. S. 998.

Alle gebliebene Quecksilberverbindung des Cadaverins wurde in heisser wässriger Lösung mittelst H_2S zerlegt, filtrirt, das Filtrat bei einer Temperatur, die 65° nicht überschritt, auf kleines Volumen eingedampft und unter Glocke über H_2SO_4 und KOH vollständig getrocknet. Die restirende Masse wurde aus 95proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei kurze zugespitzte sternförmig gruppirte Prismen des Cadaverinchlorids erhalten wurden, die schwach bitteren Geschmack hatten und nicht zerfliesslich waren. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung blieben sehr lange prismatische Krystalle. Ich fand, dass die wässrige Lösung des Cadaverinchlorids keine Circumpolarisation zeigt.

Die alkoholische Lösung des Cadaverinchlorids wurde mit alkoholischer Lösung von Platinchlorid versetzt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach Erkalten schieden sich ziemlich grosse orangerothe Prismen aus, die an jeder breiten Fläche je zwei matte dreieckige Aushöhungen hatten, welche sich mit ihren Spitzen in der Mitte der Fläche berührten; einige von diesen Krystallen waren mehr platt, fast tafelförmig. Dieselben Prismen wurden noch aus Mutterlaugen erhalten; die letzte Mutterlauge gab sehr lange kugelförmig gruppirte braungelbe Nadeln, denen eine dunkelbraune syrupöse Masse anhaftete. Brieger¹⁾ erhielt die Platindoppelverbindung des Cadaverins in langen schmutzigrothen Nadeln und fand, dass sie bei Umkrystallisation eine etwas hellere Färbung und eine Form, makroskopisch ähnlich dem einfachen Platinsalmiak annimmt; in dieser Gestalt sind die Krystalle für die Analyse erst genügend präparirt. Da ich schon gereinigtes Cadaverinchlorid hatte, so erwartete ich, dass ich das Cadaverinplatinchlorid gerade in dieser letzten Form bekommen würde. Obgleich sich die von mir dargestellte Verbindung in Prismen ausschied, war sie dennoch wirklich analysenrein.

VIII. 0,2061 gr. des bei $105-110^\circ$ getrockneten Salzes lieferten 0,0789 gr. metallisches Platin.

¹⁾ L. Brieger. Weitere Untersuchungen über Ptomaine. 1885. S. 36.

Gefunden:		Berechnet für
	VIII.	$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$
Pt	38,28	38,08 ¹⁾

Nach dreimaliger Umkrystallisation blieb die Krystallform unverändert. Das Salz wurde über H_2SO_4 , dann bei $110-115^\circ$ getrocknet, wobei es kein Krystallwasser verlor.

IX. 0,2312 gr. Substanz gaben 0,0886 gr. metallisches Platin.

X. 0,5808 » » » 0,2209 » » » » »

Gefunden:			Berechnet für
	IX.	X.	$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$
Pt	38,32	38,03	38,08

Weiter krystallisirte ich das Cadaverinplatinchlorid nicht um; jedenfalls aber kann ich behaupten, dass die von Brieger beschriebene Krystallformänderung nicht von Beseitigung der Verunreinigungen abhängig ist, da meine in Prismen krystallisirende Verbindung bereits analysenrein war. Auch Bocklisch²⁾ erhielt das Cadaverinplatinchlorid in vierseitigen, an einem Ende zugespitzten Prismen, denen kurze, rhombische Formen beigelegt waren. Nach v. Udránszky und Baumann³⁾ hat dieses Doppelsalz octaëderähnlichen Habitus oder scheidet sich in büschelförmig vereinigten langgestreckten Nadeln. Die Verff. erhielten⁴⁾ ein noch verunreinigtes Platinsalz in gelben Krystallschüppchen und von grösserer Löslichkeit; nach zweimaliger Krystallisation ging es in das schwer lösliche Salz über, welches gewöhnliche Krystallform hatte. Endlich scheidet sich nach Ladenburg's⁵⁾ Angaben das Pentamethyldiaminplatinchlorid aus heissem Wasser in dicken, orangegelben Prismen aus; nach García⁶⁾ scheidet es sich in 2—3 Millimeter langen, braungelben Krystallen aus, die dem rhombischen System angehören.

¹⁾ Pt = 194,4

²⁾ O. Bocklisch. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XVIII, S. 1922.

³⁾ L. v. Udránszky und E. Baumann. Diese Zeitschrift, Bd. XIII, S. 569.

⁴⁾ Dieselben, Op. c., S. 572.

⁵⁾ A. Ladenburg. Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XVIII, S. 295.

⁶⁾ S. A. García. Diese Zeitschrift, Bd. XVII, S. 551.

Das bei 110° getrocknete Cadaverinplatinchlorid verliert nichts an Gewicht bei 125 – 135° ; beim vorsichtigen Erhitzen schwärzt es sich, ohne vorher zu schmelzen; erhitzt man etwas schneller, so fängt es an, sich bei 195° zu schwärzen und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 215° . Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

XI. 14.313 gr. einer bei 21° gesättigten Lösung hinterliessen 0.1993 gr. des bei 110 – 115° getrockneten Rückstandes.

Folglich lösen bei 21° 100 Thl. Wasser 1,41 Th. Salz resp. 1 Th. Salz löst sich in 70,8 Th. Wasser. v. Udránszky und Baumann¹⁾ ermittelten die Löslichkeit bei 12° , bei welcher Temperatur das Salz 113–114 Theile Wasser zur Lösung brauchte.

Einen Theil des Cadaverinchlorids versetzte ich ferner in concentrirter wässeriger Lösung mit concentrirter Goldchloridlösung und krystallisirte den abgepressten Niederschlag aus warmem, mit HCl schwach angesäuerten Wasser um. Nach Erkalten schied sich das Doppelsalz theils in Tafeln, theils in grossen, langen (bis 3 cm.), sehr hübschen, orange-gelben, flachen Prismen aus, die anfangs stark glänzten, nach einiger Zeit aber etwas matt wurden; bei raschem Erkalten der Lösung erhielt ich glänzende Blättchen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 186 – 188° ; nach Bocklisch²⁾ schmilzt das Golddoppelsalz des Cadaverins bei 188° . Brieger³⁾ erhielt diese Verbindung theils in langen Nadeln, theils in Würfeln.

Einen anderen Theil der Cadaverinchloridlösung vermischte ich mit wässeriger Lösung der Pikrinsäure, wusch den Niederschlag mit kaltem Alkohol aus und krystallisirte aus heissem 95proc. Alkohol. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen langen gelben Nadeln schmolzen bei 221° , lösten sich

¹⁾ Op. c., S. 572.

²⁾ O. Bocklisch. Brieger's Untersuchungen über Ptomaine. III. Th., S. 58.

³⁾ L. Brieger. Weitere Untersuchungen über Ptomaine. S. 37 u. 46.

ziemlich schwer in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem 95proc. Alkohol, äusserst schwer in kochendem absoluten Alkohol. Nach v. Udránszky und Baumann¹⁾ liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 220—222° und ist sie in Wasser fast unlöslich; Bocklisch²⁾ fand, dass sie den Schmelzpunkt 221° zeigt, in Wasser schwer löslich und in heissem, absoluten Alkohol nahezu unlöslich ist.

Feiner bereitete ich nach Baumann's³⁾ Vorschriften aus Cadaverinchlorid die Benzoylverbindung. Der entstandene Niederschlag wurde in warmem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Erscheinung einer bleibenden Trübung tropfenweise versetzt. Nach dem Erkalten schied sich voluminöser, blendend weisser Niederschlag aus, der aus kleinen Nadelchen zusammengesetzt war und dessen Schmelzpunkt bei 130,5 bis 131,5° gefunden wurde; von v. Udránszky und Baumann⁴⁾ ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 130° angegeben; nach García⁵⁾ schmilzt sie bei 130,5°.

Wie oben gesagt (S. 293), erhielt ich aus der Mutterauge des Cadaverinplatinchlorids kugelförmige Aggregate von braungelben Nadeln, durch eine dunkelbraune amorphe Substanz verunreinigt; dieselben Nadeln schieden sich auch aus Mutterlaugen bei den späteren Umkrystallisationen des Cadaverinplatinchlorids aus. Durch Behandeln der erhaltenen Masse mit kaltem Wasser, Verdampfen der Lösung, neue Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser und Wiederholung dieser Operation gelang es mir, schwerer lösliche Krystalle von leichter löslicher amorpher dunkelbrauner Substanz zu befreien. Die Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sehr dünne und lange orangefarbige

¹⁾ L. v. Udránszky und Baumann. Op. c., S. 570.

²⁾ O. Bocklisch. Op. c., S. 59.

³⁾ E. Baumann. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 3218 und Bd. XXI, S. 2744.

⁴⁾ L. v. Udránszky und Baumann, Op. c., S. 571.

⁵⁾ S. A. García. Diese Zeitschrift, Bd. XVII, S. 551.

Prismen sich ausschieden; ihre Mutterlauge wurde mit leichter löslicher Portion vereinigt. Die bei 105—110° getrockneten Krystalle wurden analysirt.

XII. 0,3285 gr. Substanz wurden durch H_2S zerlegt und lieferten 0,1254 gr. Pt. Aus dem mit chemisch-reinem $CaCO_3$ eingedampften Filtrate resultirten 0,5463 gr. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für
	XII.	$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$:
Pt	38,17	38,08
Cl	41,12	41,57

Somit hatte diese Verbindung die Zusammensetzung des Cadaverinplatinchlorids und es dürfte hier ein neues Beispiel der Krystallformwechsel von Cadaverinverbindungen vorkommen. Zur Bekräftigung versuchte ich Golddoppelsalz darzustellen, erhielt aber keinen Niederschlag; vielleicht war die Lösung nicht genügend concentrirt und die Menge der angewandten Verbindung zu klein. Die Lösung wurde dann durch H_2S vom Gold befreit, das Filtrat eingedampft und mit Pikrinsäurelösung versetzt; es schieden sich dünne Nadelchen aus, die mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurden; ihr Schmelzpunkt wurde bei 219—220° gefunden; das Cadaverinpikrat schmilzt bei 220—222°.

Die beim Umkrystallisiren dieser Portion von Cadaverinplatinchlorid gebliebene dunkelbraune Mutterlauge wurde mit H_2S zerlegt; das Filtrat roch beim Kochen mit Kalilauge nach Cadaverin; es wurde eingedampft und mit Pikrinsäure versetzt; der mit kaltem absoluten Alkohol ausgewaschene Niederschlag schmolz bei 219°. Er wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether mehrmals durchgeschüttelt; die sehr stark eingedampfte farblose, wässrige Lösung gab mit Goldchlorid eine Verbindung in Gestalt des gelben krystallinischen Niederschlags.

Also war auch hier eine Cadaverinverbindung und in diesem Theile von Quecksilberchloridniederschlag konnte ich kein anderes Ptomatin, ausser Cadaverin, nachweisen; das war übrigens zu erwarten, weil die Quecksilberchloridverbindung vor der Untersuchung am sorgfältigsten gereinigt wurde.

Der andere Theil des ursprünglichen Quecksilberchloridniederschlags, welcher sich in kurzen Prismen ausschied (S. 290), konnte nur mit vieler Mühe von der beigemengten Cadaverinverbindung befreit werden, was endlich theils durch fractionirte Krystallisation beim Erkalten, theils durch fractionirte Lösung beim Erwärmen gelang. Die gereinigte Substanz, welche ihre Krystallform nicht verändert hatte, wurde in farblosen, kleinen, kurzen, meistens kreuzförmig zusammengewachsenen Prismen von verschiedenartigen Combinationen erhalten (eine ausführlichere krystallographische Untersuchung muss einer später zu veröffentlichenden Abhandlung vorbehalten bleiben).

Das lufttrockene Salz verliert in vacuo über H_2SO_4 kein Krystallwasser.

XIII. 0,7880 gr. Substanz gaben 0,1103 gr. CO_2 und 0,0695 gr. H_2O .

XIV. 1,1155 » » lieferten 0,1543 gr. CO_2 und 0,0904 gr. H_2O .

XV. Aus 0,4980 gr. Substanz wurden 0,3931 gr. HgS und aus dem mit chem. reinem $CaCO_3$ eingedampften Filtrate 0,5340 gr. HgS erhalten.

XVI. Endlich resultirten aus 0,7648 gr. Substanz 7,75 chem. N bei $20,5^\circ$ und 757 mm. Bar.

	Gefunden:				Berechnet für	
	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	$C_5H_{14}NOCl + 6HgCl_2$	$C_5H_{12}NCl + 6HgCl_2$
C	3,81	3,77	—	—	3,40	3,43
H	0,98	0,90	—	—	0,79	0,69
N	—	—	—	1,15	0,79	0,80
Cl	—	—	26,52	—	26,12	26,39
Hg	—	—	68,05	—	67,99	68,69
O	—	—	—	—	0,91	—

Man ersieht daraus, dass die Analysen, ausser C-Bestimmungen, die ziemlich gut für die Quecksilberchloridverbindung des Cholins übereinstimmenden Zahlen lieferten; übrigens sind die Differenzen etwas grösser, wie die bei der Analyse von Cadaverinquecksilberchlorid erhaltenen, so dass die analysirte Verbindung möglicherweise noch nicht genügend gereinigt war, und wirklich fing die Substanz bei 239° zu schmelzen an und schmolz vollständig unter Zersetzung erst bei $243,5^\circ$.

XVII. 13,226 gr. einer bei $19,5^{\circ}$ gesättigten Lösung hinterliessen 0,3418 gr. des in vacuo getrockneten Rückstandes.

Folglich lösen 100 Th. Wasser 2,68 Th. der Substanz oder 1 Th. des Doppelsalzes löst sich in 37,4 Th. Wasser und diese sehr nahe Uebereinstimmung mit der Löslichkeit von Cadaverinquecksilberchlorid erklärt, warum die Trennung dieser beiden Salze mit solcher Schwierigkeit verknüpft war.

Die von Brieger¹⁾ erhaltene Verbindung des Cholinchlorids mit 6 Mol. HgCl_2 unterscheidet sich von der meinigen durch ihre Eigenschaften: sie war äusserst schwer löslich selbst in heissem Wasser und schied sich in Nadeln aus.

Alle Quecksilberchloridverbindung wurde nun mittelst H_2S in heisser wässriger Lösung zerlegt, das Filtrat auf dem Wasserbade, am Ende bei 65° , eingedampft und unter Glocke über H_2SO_4 und KOH vollständig getrocknet. Die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle zerflossen rasch an der Luft. Sie wurden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischer Lösung des Platinchlorids versetzt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und in heissem Wasser gelöst; nach Erkalten schieden sich sofort sehr kleine Krystalle aus und beim freiwilligen Ausdampfen blieb ein Gemenge grosser, orangerother Tafeln, welche die Form des Cholinplatinchlorids hatten, und kleiner, gelblicher, octaëderähnlicher Krystalle. Die grösseren Krystalle wurden ausgelesen, das Gemenge in heissem Wasser gelöst, wobei gelbes krystallinisches Pulver ungelöst blieb und nach Erkalten der Lösung sich kleine gelbliche Krystalle ausschieden; das Filtrat gab wiederum ein Gemenge der Krystalle. Die eben beschriebene Operation wurde noch zweimal wiederholt und dann erhielt ich grosse und kleine Krystalle, welche gesondert umkrystallisirt wurden.

Aus der Lösung der ersten schieden sich grosse, klinorhombische, orangeröthliche Prismen und sechsseitige Tafeln aus, welche über H_2SO_4 in vacuo und dann bei $110-115^{\circ}$ getrocknet wurden, wobei sie kein Krystallwasser verloren.

¹⁾ L. Brieger. Weitere Untersuchungen über Ptomaine, S. 54.

XVIII. 0,4202 gr. Substanz hinterliessen 0,1331 gr. Pt.

XIX. 0,3454 gr. Substanz wurden in Wasser gelöst, Platin als Platinsulfid abgeschieden, das Filtrat mit chem.-reinem CaCO_3 eingedampft und in neuem Filtrate Chlor als Silberchlorid bestimmt. Es resultirten 0,1107 gr. Pt und 0,4818 gr. Ag Cl.

XX. 0,4725 gr. Substanz wurden wie vorher behandelt. Es wurde 0,1503 Pt und 0,6576 gr. Ag Cl erhalten.

	Gefunden:			Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4$:
	XVIII.	XIX.	XX.	
Pt	31,67	32,05	31,81	31,64
Cl	—	34,50	34,42	34,55

Die grossen Krystalle waren folglich die des Cholinplatinchlorids.

Die Menge der kleinen Krystalle, welche ohnedem gering war, verminderte sich noch nach Umkrystallisation. Diese Krystalle wurden nochmals aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich waren, umkrystallisirt; es schied sogleich beim Erkalten gelbes krystallinisches Pulver aus, welches abfiltrirt, abgepresst, bei 115° getrocknet und analysirt war (Anal. XXI); aus der Mutterlauge wurden wenige Aggregate sehr kleiner, kurzer, orangerother Prismen erhalten, die sich nach Umkrystallisation ebenfalls in orangegelbes krystallinisches Pulver verwandelten, welches bei $105\text{--}110^\circ$ getrocknet und analysirt war (Anal. XXII).

XXI. 0,0379 gr. Substanz hinterliessen 0,0114 Pt. Beim Erhitzen entwickelte sich ein Geruch von Trimethylamin.

XXII. 0,0414 gr. Substanz lieferten 0,0122 gr. Pt. Beim Erhitzen gab sie ebenfalls einen Geruch von Trimethylamin.

	Gefunden;		Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$:
	XXI.	XXII.	
Pt	30,08	29,47	30,08

Die gefundenen Werthe stimmen ziemlich gut mit der Formel des Muscarinplatinchlorids, wenn auch ich, nur auf Pt-Bestimmungen basirend, besonders bei der sehr geringen Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz, freilich nicht behaupten kann, dass hier wirklich ein Körper von solcher Formel vorlag; übrigens spricht für das Vorkommen

des Muscarinplatinchlorids die Krystallform, die schwere Löslichkeit in Wasser und der Geruch von Trimethylamin beim Erhitzen der Substanz¹⁾). Wegen des Mangels an Materials konnte ich leider nicht die physiologische Wirkung der Substanz prüfen, um mich in ihrer Identität mit Muscarin zu überzeugen.

Die bei Umkrystallisation der Platindoppelsalze restirenden Mutterlaugen wurden in Goldchloriddoppelsalz übergeführt, welches in kaltem Wasser schwer löslich war und aus heissem mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser umkrystallisirt in mikroskopischen Prismen ausgeschieden war. Dieses Salz erwies sich als kein analysenreines Material, sondern als ein Gemenge von Cholingoldchlorid mit einer anderen Substanz, vermuthlich mit $C_8H_{14}NO_2Cl \cdot AuCl_3$.

Die von mir erhaltenen Resultate bestätigen somit völlig die Angaben anderer Verfasser über die grosse und leichte Veränderlichkeit der Krystallform verschiedener Ptomainverbindungen; nicht in allen Fällen kann man solche Unbeständigkeit der Krystallform der An- oder Abwesenheit von Verunreinigungen zuschreiben, welche dem Ansehen nach einen grossen Einfluss auf Löslichkeit mancher Verbindungen der Ptomatine haben²⁾).

Was die Eigenschaften der von mir dargestellten Verbindungen betrifft, so stimmt meine Arbeit im Allgemeinen mit den Angaben anderer Autoren überein. Mit Bestimmtheit kann ich sagen, dass kein Doppelsalz mit 3 Mol. $HgCl_2$ sich in der von mir untersuchten Verbindung des Cadaverins vorfand, weil es bei der Verarbeitung grosser Menge der Quecksilberverbindung keine Anzeigen der Anwesenheit einer solchen

¹⁾ Vgl. L. Brieger. Ueber Ptomaine, I. Th., 1885, S. 47. Ferner; O. Schmiedeberg und E. Harnack. Arch. f. experim. Pathol. und Pharmak., Bd. 6, S. 106.

²⁾ Vgl. L. Brieger. Ueber Ptomaine, I. Th., S. 21 u. a.; O. Bocklisch, Brieger's Unters., III. Th., S. 60; v. Udránszky und E. Baumann, Op. c., S. 565.

Verbindung gefunden waren und die Quecksilberbestimmung sogar etwas grössere Zahlen gab, als die für die Verbindung mit 4 Mol. HgCl_2 berechneten.

Zum Schluss will ich noch bei einem Punkt etwas verweilen. Die von mir erhaltenen Resultate (ausser dem fraglichen Vorkommen des Muscarins oder eines Ptomatins von seiner empirischen Formel in Fäulnisproducten des Pferdefleisches) weichen wesentlich von Brieger's Folgerungen in der Frage über die quantitativen Verhältnisse und Reihenfolge der Entstehung des Cadaverins und Cholins ab. Bekanntlich fand Brieger¹⁾ im Quecksilberchloridniederschlag, welcher bei Verarbeitung von vier Monate altem faulen Pferdefleische erhalten war, Putrescin, Cadaverin, ein Körper $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_2$ und Mydatoxin, während die Gegenwart des Cholins nicht zu constatiren war; nach Brieger's²⁾ Angaben verschwindet es nach 7tägiger Fäulnis und erst nach dieser Zeit erscheinen die übrigen obenerwähnten Ptomatine. Dennoch habe ich neben der Quecksilberverbindung des Cadaverins auch nicht unbedeutende Mengen der Quecksilberverbindung des Cholins erhalten (etwa ein Drittel der gesammten Quantität von Quecksilberchloridniederschlag, nämlich 30 gr. des mehrmals umkrystallisirten Quecksilberdoppelsalzes); mit Erforschung der übrigen Ptomatine war ich nicht beschäftigt und es ist mir nur bekannt, dass die Menge des Putrescins im Vergleiche mit Cadaverin sehr klein war. Woher kommt solche Verschiedenheit der Ergebnisse, welche von Brieger und mir erhalten wurden? Am Ehesten kann man denken, dass die Ursache sich in Verschiedenheit der Bedingungen verborgen hält, bei denen diese und jene Arbeit ausgeführt wurden, und dass eine selbst geringe Veränderung der Bedingungen sich an den Resultaten eines so complicirten Processes, wie Fleischfäulnis, sehr bemerklich äussern kann. Ich könnte darauf hinweisen, dass Brieger das Fleisch bei $+5^\circ$ bis -9° faulen liess, während die Fäulnis des Fleisches, welches ich für meine Arbeit benutzte, bei etwa $+15^\circ$ geschah; übrigens gibt

¹⁾ L. Brieger. Op. c., III. Th., S. 26 und ff.

²⁾ L. Brieger. Weitere Untersuchungen über Ptomaine, S. 33 u. ff.

solche Anzeige keinen Faden zur Auflösung der Frage, vielmehr verwickelt sie noch, weil man erwarten kann, dass mit Erhöhung der Temperatur bis $+15^{\circ}$ die Fäulnisprocesse schneller vor sich gehen werden und dementsprechend das Cholin aus Fäulnisproducten früher als bei niedriger Temperatur verschwinden muss.

Ebensowenig kann ich mir die Meinungsverschiedenheit erklären, welche zwischen Gram und Brieger in der Frage über die Verwandlung von Cholinsalzen in Neurinverbindungen (Neurin = Vinylbase) existirt. Nach Behauptung von Gram¹⁾ ist Cholin eine sehr labile Substanz, welche sich zum Theil beim Erwärmen auf dem Wasserbade als salzsaure Verbindung, noch leichter als milchsaures Salz, sehr leicht und vollständig durch 5—6stündiges Erwärmen der salzsäurehaltigen wässerigen Lösung der Platinverbindung auf dem Wasserbade in Neurinverbindung überführen lässt, wobei das Platindoppelsalz, welches früher 31,58% Pt enthalten hat, nach dem Erwärmen 34,30% Pt gibt und das Chlorhydrat die pharmakologischen Wirkungen von Neurinchlorid am klarsten ausübt. Dem gegenüber meint Brieger²⁾, dass sowohl die Platinverbindung des Cholins als auch dessen Chlorhydrat mit Salzsäure erhitzt werden können, ohne irgend welche Umwandlung dadurch zu erleiden; er hat gefunden, dass die Platinverbindung nach solcher Behandlung 31,68% Pt enthält (berechnet 31,64%), und glaubt, dass auch dem Cholinchlorid toxische Wirkungen eigen seien, welche denen der Neurinverbindungen ähnlich aber bedeutend schwächer ausgesprochen sind.

Die Angabe von Gram ist mir ganz unbegreiflich. Vor Allem sind die Bedingungen ungewöhnlich, unter welchen Gram die Abspaltung von Wassermolecul beobachtete, nämlich die Erwärmung von salzsäurehaltiger, wässeriger Lösung der Platinverbindung, — eine Reaction, die jedenfalls ausserordentlich ist, weil man hier eher Wasseranlagerung erwarten

¹⁾ Chr. Gram. Archiv für experim. und Pharmakol., Bd. XX, S. 118 und ff.

²⁾ L. Brieger. Ueber Ptomaine, III. Th., S. 15 u. ff. Zeitschr. f. klin. Medic., Bd. X, S. 268 u. ff.

könnte. Ferner, sollte das Cholinchlorid, welches nach Gram's Angaben selbst relativ ungiftig ist, nach Erwärmen die starken toxischen Wirkungen äussern, so muss es bedeutende Beimischungen von Neurinchlorid enthalten, welche doch der Analyse nicht entgehen könnten; indessen ist in der Literatur eine Menge von Analysen angeführt z. B. der Platindoppelsalze, welche nach dem vorherigen Erwärmen dargestellt waren, und diese Analysen geben Zahlen, die der Formel von Cholinplatinchlorid unstreitig nahe stehen, nicht selten sogar etwas niedriger als die berechneten sind, während das Neurinplatinchlorid um ca. 2% Pt mehr enthält als die entsprechende Cholinverbindung. Dieser Umstand spricht noch dadurch gegen einen leichten Uebergang von Cholinverbindungen in die des Neurins, dass, wenn die Cholinsalze schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine Molecul von Wasser verlieren, solche Abspaltung noch leichter bei höheren Temperaturen geschehen möchte, so dass man, beim Trocknen für Analysen der Platinsalze des Cholins bei 110—115°, überhaupt keine Cholinverbindungen in Händen jemals haben könnte; doch sind, wie oben gesagt, die Resultate der zahlreichen Analysen dieser Erwartung ganz entgegengesetzt. Als Bestätigung des ausgesagten kann ich folgende Beobachtung anführen, welche ich bei einer Untersuchung der Ochsen-galle angestellt habe: aus äth.-alkoholischem Auszuge dieser Galle erhielt ich nach Zerlegen des aus heissem Wasser umkrystallisirten Niederschlags, welcher durch Quecksilberchlorid erzeugt worden war, unter Anderem auch rasch zerfliessende Nadeln einer Salzsäureverbindung augenscheinlich von irgend einer Base; da ich keine Absicht gehabt hatte, in diesem Auszuge Basen aufzusuchen, so gebrauchte ich bei der Darstellung des erhaltenen Salzes nicht die gehörigen Vorsichtsmassregeln, nämlich dampfte seine wässrige Lösung mit einem beträchtlichen Ueberschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade zum Trocknen ab; nichtsdestoweniger lieferten alle 4 Portionen, welche bei fractionirter Fällung der alkoholischen Lösung dieses Salzes mit alkoholischer Lösung von Platinchlorid erhalten wurden, Werthe, für die Platindoppelverbindung des

Cholins völlig übereinstimmende: in der ersten Portion wurden 31,79 und 31,78% Pt gefunden, der Plattingehalt der letzten Portion war 31,66%, berechnet für $(C_7H_{14}NOCl)_2PtCl_2$ — 31,65% Pt; es ist dabei zu bemerken, dass für die letzte Analyse die schlechter ausgebildeten und kleineren Krystalle verbraucht wurden, wo die vermuthlichen Beimischungen von irgend einer anderen Base sich eher befinden könnten und dass die Substanz bei 110—115° getrocknet war. Auch Weiss¹⁾ äussert sich entschieden für die Unveränderlichkeit des Cholinplatinchlorids beim Erwärmen mit Salzsäure.

Dadurch ist, wie ich glaube, die Behauptung von Graun genügend widerlegt und seine Meinung, dass «man alle Pto-
maine von muscarinähnlichen Wirkungen mit Misstrauen betrachten muss»²⁾, erscheint somit als eine etwas voreilige.

Moskau, den 10. October 1894.

1) J. Weiss. Zeitschr. f. Naturwiss., Halle. Bd. LX, S. 239.

2) Op. c., S. 125.