

Ueber Neurin und einige Verbindungen desselben.

Von

Wl. Gulewitsch.

Mit zwei Abbildungen.

(Aus dem med.-chem. Laboratorium in Moskau.)

(Der Redaction zugegangen am 19. September 1898.)

Für eine chemische Untersuchung des Gehirns musste ich, wie ich es früher erörtert hatte,¹⁾ die Verbindungen von Neurin genauer kennen lernen. Zu diesem Zwecke bereitete ich Neurin nach dem Verfahren von A. W. Hofmann,²⁾ der diese wichtige Verbindung im Jahre 1858 entdeckt hat.

Synthese des Neurins.

Für die Synthese von Neurin wandte ich eine absolut-alkoholische Lösung von Trimethylamin, das aus Tetramethylammoniumjodid³⁾ dargestellt wurde, und die zwischen 130,5° bis 131,5° (762 mm.) siedende Fraction von einige Male fractionirtem Aethylenbromid an. Ein Gemisch von diesen Verbindungen, deren etwa theoretisch berechnete Gewichtstheile mit einem geringen Ueberschuss von Aethylenbromid genommen wurden, wurde in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden bei 40°—50° erwärmt. Nach dem Erkalten waren die Röhren von schönen, farblosen, glänzenden, ziemlich langen prismatischen Krystallen erfüllt. Beim Eröffnen der Röhren wurde nur einmal ein geringer Druck bemerkt: der Inhalt hatte alkalische

1) Diese Zeitschrift, Bd. 24, S. 514.

2) A. W. Hofmann, Compt. rend., Bd. 47, S. 558.

3) Diese Zeitschrift, Bd. 24, S. 515.

Reaction und roch stark nach Trimethylamin. Die Flüssigkeit sammt den Krystallen wurde ausgegossen, auf dem Wasserbade eingeeengt und die nach Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen: aus der eingedampften Mutterlauge war noch eine gewisse Menge von Krystallen zu bekommen. Die Ausbeute betrug 55% der theoretischen.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung: $\text{N-Br-(CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ war in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; nach dem Erkalten einer alkoholischen Lösung schieden sich hübsche sternförmige Drusen von kleinen Tafeln und grössere Prismen aus: aus einer stark eingeeengten wässerigen Lösung wurden sehr grosse schiefe Prismen bekommen. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei $230,5^\circ$: von Weiss¹⁾ und Nothnagel²⁾ wurde der Schmelzpunkt bei 230° gefunden.

Die wässerige Lösung des erhaltenen Bromids wurde behufs Darstellung von Neurin mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd unter häufigem Umschütteln bis zur vollständigen Entfernung von Brom digerirt.

Neurinverbindungen.

Neurin, $\text{N-OH-(CH}_3)_3\text{-CH:CH}_2$, welches ich erhalten habe, hatte dasselbe Aussehen wie Cholin.³⁾ Neurin verhält sich gegen Salze der Schwermetalle auch wie ein starkes Alkali und verhindert die Coagulation des Eiweisses durch Kochen: Neurin, wie auch Cholin, treibt Ammoniak aus seinen Salzen sogar in der Kälte aus.

Neurinchlorid, $\text{N-Cl-(CH}_3)_3\text{-CH:CH}_2$, ist in seinen Eigenschaften dem Cholinchlorid ähnlich. Die Untersuchung der Reactionen von Neurinchlorid, die mit wässerigen Lösungen von 14 verschiedenen Concentrationen ($\frac{1}{4}\%$ — $\frac{1}{4000}\%$) ausgeführt wurde, gab folgende Resultate⁴⁾:

1) J. Weiss, Zeitschrift f. Naturw. Halle, Bd. 60, S. 238.

2) G. Nothnagel, Arch. der Pharm., Bd. 232, S. 262 (unc.)

3) Diese Zeitschrift, Bd. 24, S. 517.

4) Vergl. l. c., S. 519—20.

Reagentien	Makroskopisches Aussehen des Niederschlags und Bedingungen seiner Bildung	Mikroskopische Eigenschaften des Niederschlags	Concentration der Lösung in ‰, wobei Niederschlag oder Trübung	
			noch erhalten wird	nicht mehr erhalten wird
Phosphormolybdän-säure	Hellgelber voluminöser Niederschlag; bei schwachen Concentrationen deutlich krystallinisch	Sehr kleine Rhomben und sechsseitige Tafeln, die bisweilen so klein sind, dass sie wie amorphe Körnchen aussehen	$\frac{1}{500}$ (beim Stehen)	$\frac{1}{1000}$
Phosphorwolframsäure	Weisser, pulveriger Niederschlag; aus verdünnten Lösungen deutlich krystallinisch		$\frac{1}{2000}$ (bei langem Stehen)	$\frac{1}{4000}$
Kaliumwismuthjodid	Pulveriger Niederschlag, sehr dunkelbraun, fast schwarz	Amorph	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{500}$
Kaliumcadmiumjodid	Weisser, deutlich krystallinischer Niederschlag: im Ueberschuss vom Fällungsmittel löslich; beim Ansäuern mit HCl unlöslich	Prismen, meistens sehr kurz	$\frac{1}{4}$ (nach einigen Minuten)	$\frac{1}{10}$
Kaliumzinkjodid	Weisser, deutlich krystallinischer Niederschlag; im Ueberschuss vom Fällungsmittel und beim starken Ansäuern mit HCl löslich	Unregelmässig ausgebildete Tafeln von verschiedenartiger Form und Gruppierung	4	1
Kaliumquecksilberjodid	Gelblicher, pulveriger Niederschlag; aus verdünnteren Lösungen deutlich krystallinisch; in HCl unlöslich	Dünne rhomboidale Prismen	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$
Jod-Jodkalium	Sehr dunkelbrauner, fast schwarzer, fein pulveriger Niederschlag	Theils Tröpfchen, theils Tafeln und lange Prismen; aus sehr verdünnten Lösungen scheiden sich ausschliesslich sehr schöne, lange, zugespitzte Nadeln aus	$\frac{1}{2000}$	$\frac{1}{4000}$

Reagentien	Makroskopisches Aussehen des Niederschlags und Bedingungen seiner Bildung	Mikroskopische Eigenschaften des Niederschlags	Concentration der Lösung in ‰, wobei Niederschlag oder Färbung	
			noch erhalten wird	nicht mehr erhalten wird
Bromwasser	Rothbraune, kleine ölige Tröpfchen; bilden sich nur beim Ueberschuss vom Reagens		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$
Quecksilberchlorid (gesättigte wässerige Lösung)	Weisser, deutlich krystallinischer Niederschlag	Kurze und dicke Prismen	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$
Quecksilbercyanid (idem)	Kein Niederschlag			
Goldchlorid (10 ‰ ige wässerige Lösung)	Gelber, käsiger Niederschlag; aus verdünnten Lösungen deutlich krystallinisch	Lange Prismen	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{25}$
Platinchlorid (gepulvert)	Orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag	Combination von Würfel und Oktaëder	4	1
Gerbsäure	Schmutzigweisser, feinflockiger Niederschlag; leicht löslich im Ueberschuss vom Fällungsmittel, in Säuren und Alkalien	Amorph		
Pikrinsäure (gesättigte wässerige Lösung)	Gelbe, makroskopisch sichthare Nadelchen	Nadeln	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$

Wenn man das Verhalten von Neurin- und Cholinchlorid zu verschiedenen Reagentien vergleicht, so bemerkt man, dass das Neurinsalz Niederschläge in viel verdünnteren Lösungen gibt als Cholinchlorid: Neurin steht in dieser Hinsicht (wie auch in seiner pharmakologischen Wirkung) den Alkaloiden näher als Cholin. Die mittelst Gerbsäure in Lösungen von Neurinchlorid hervorgerufenen Niederschläge haben ganz dieselben Eigenschaften wie Niederschläge von Cholintannat.¹⁾ Ebenso wenig existirt ein qualitativer Unterschied zwischen Neurin- und Cholinchlorid in ihrem Verhältniss zur Phosphorwolframsäure, welche nach Brieger's Angaben²⁾ keinen Niederschlag mit Neurinchlorid gibt. Ein solches Verhalten von Neurinchlorid der Phosphorwolframsäure gegenüber wäre sehr merkwürdig, da diese Säure die dem Neurin am nächsten stehenden Verbindungen (Cholinchlorid, Betainchlorid, Trimethylaminchlorid, Tetramethylammoniumjodid, Trimethylbromäthylammoniumbromid), sowie eine Unzahl der verschiedensten basischen Ammoniakderivate fällt. Wenn Neurinchlorid keinen Niederschlag mit Phosphorwolframsäure gäbe, so wäre bei biologisch-chemischen Untersuchungen die Trennung des Neurins vom grössten Theil der Ptomaine resp. Leukomatine und der sogenannten Extractiv- und Farbstoffe mittelst Phosphorwolframsäure sehr einfach und bequem; leider aber bildet Neurin in dieser Hinsicht keine Ausnahme und wird durch Phosphorwolframsäure ebenfalls gefällt, wie ich es bei Prüfung von ganz frisch bereiteten Lösungen des Neurinchlorids sicher bewiesen habe, welches aus seinen reinen Doppelsalzen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, sowie direkt aus Trimethylbromäthylammoniumbromid dargestellt war: in allen Fällen ausnahmslos wurden mit Phosphorwolframsäure reichliche Niederschläge erhalten und diese Säure, wie es aus der oben angeführten Tabelle folgt, ist für Neurinchlorid sogar ein sehr empfindliches Reagens, da sie mit seiner selbst 0,0005^o igeigen Lösung noch einen Niederschlag gibt. Wie man es erklären

1) Vergl. l. c., S. 522.

2) L. Brieger, Ueber Ptomaine. Berlin 1885. S. 35.

soll, dass Brieger keinen Niederschlag beim Zufügen von Phosphorwolframsäure zur Lösung von Neurinchlorid bekommen hat, ist schwer zu sagen.

Neurinpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3-O-N(CH_3)_3.CH:CH_2$, wurde beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Neurinchlorid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Pikrinsäure erhalten: die aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz schied sich in federartig gruppirten, goldgelben Nadeln aus, die bis 4 cm. lang und der Quere nach sehr zerbrechlich waren: unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Nadeln als parallele Aggregate von engen schiefen Tafeln, die Auslöschung der Polarisationsebene und die Axe der grössten Elasticität waren der langen Kante parallel.

In diesen im Vacuum getrockneten Nadeln wurde der Stickstoffgehalt bestimmt:

I. 0.0967 Substanz gaben nach Kjeldahl-Argutinsky's Verfahren eine 12.2 ccm. $^{1/10}$ NaOH = 0.01709 N entsprechende Menge von Ammoniak.

Gefunden:	Berechnet für:
I	$C_{11}H_{14}N_4O_7$
N 17.68%	17.88%

Das Neurinpikrat schmilzt unter starker Zersetzung bei 263° – 264° : bei einer sehr langsamen Erwärmung verkohlt es vollständig, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser und in kaltem Alkohol ist die Substanz schwer löslich, löst sich aber in diesen Lösungsmitteln beim Erwärmen ziemlich leicht: in käuflichem Chloroform ist sie sehr schwer löslich, in Aether, Benzol und Petroläther unlöslich. Bei einer Löslichkeitsbestimmung (nach V. Meyer's¹⁾ Verfahren) wurde gefunden, dass

II. 16.655 der bei 23° gesättigten wässrigen Lösung 0.1799 des bei 110° getrockneten Rückstandes hinterliessen.

Mithin löst sich 1 Theil Neurinpikrat bei 23° in 91.6 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser lösen 1.09 Theile Salz.

Neurinplatinchlorid, $(C_5H_{12}NCl)_2 + PtCl_4$, wurde beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Neurin- und

¹⁾ V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 8, S. 998.

Platinchlorid als gelber käsiger Niederschlag erhalten: bei Krystallisation desselben aus Wasser schieden sich Krystalle bis 6 mm. Durchmesser aus, die dieselbe orangerothe Farbe wie Krystalle von Cholinplatinchlorid hatten. Bei Krystallisation von Lösungen des Neurinplatinchlorids bilden sich stets mehrere Krystalle, die niemals bis zu einer ansehnlichen Grösse auswachsen, indem bei weiterem Verdunsten der Lösung immer neue Krystalle entstehen; bei einer langsamen Krystallisation der Lösungen von Cholinplatinchlorid werden dagegen nur wenige, nicht selten sogar ein einziger Krystall erhalten und diese Krystalle wachsen immer mehr und mehr und können, wie schon früher gesagt,¹⁾ eine sehr grosse Dimension erreichen. Der eben erwähnte Unterschied lässt sich auch bei Krystallisation einer geringen Menge dieses und jenes Salzes beobachten. Neurinplatinchlorid krystallisirt nach dem regulären System und zwar in einer Combination von Oktaeder mit Würfel, wobei die Würfelflächen sehr wenig entwickelt sind: Spaltbarkeit vollkommene nach Oktaeder. Die Krystalle sind optisch isotrop, einmal wurde aber beobachtet, dass kleine oktaedrische Kryställchen, die sich vor einigen Tagen ausschieden, auf polarisirtes Licht in verschiedenen Theilen des Krystalls verschiedenartig einwirkten (wahrscheinlich gingen sie in eine andere Modification über) und nach Umkrystallisation aus heissem Wasser sich als optisch unwirksam erwiesen. Somit ist die Krystallform von Neurin- und Cholinplatinchlorid ganz verschieden,²⁾ so dass Krystalle der beiden Verbindungen von einander leicht zu unterscheiden sind. Selbst in jenen nicht seltenen Fällen, wo Neurinplatinchlorid sich dem Cholinsalze ähnlich in sechsseitigen Tafeln ausscheidet, kann man immer leicht bemerken, dass solche Tafeln erstens niemals auf einander dachziegelförmig aufgeschoben sind, wie es beim Cholinplatinchlorid der Fall ist, und dass sie zweitens Oktaeder darbieten, in welchem ein Flächenpaar ungleichmässig stark entwickelt ist. Betrachtet man demgemäss das Sechseck von oben, so

¹⁾ Diese Zeitschr., Bd. 24, S. 524.

²⁾ Vergl. l. c., S. 525—527.

bemerkt man, dass es durch trapezische Flächen begrenzt ist, die abwechselnd so gerichtet sind, dass die eine von oben und innen nach unten und aussen, die andere von oben und aussen nach unten und innen geht (Fig. 1),¹⁾ während die Flächen, durch welche die Sechsecke von Cholinplatinchlorid begrenzt sind, alle

von oben und innen nach unten und aussen gerichtet sind (Fig. 2), da die stark entwickelte sechseckige Fläche in diesem Falle keine Pyramidenfläche, sondern Klinopinakoid ist.

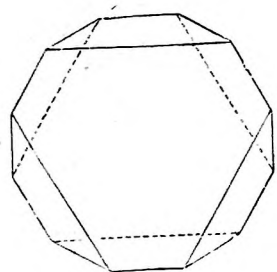


Fig. 1

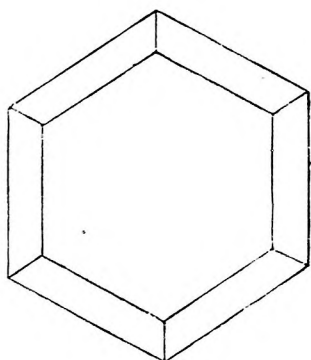


Fig. 2

Das von mir dargestellte Neurinplatinchlorid schmolz unter starker Zersetzung bei $195,5^{\circ}$ — 198° ; die Substanz von einer anderen Darstellung zeigte den Zersetzungspunkt bei $195,5^{\circ}$ — 197° ; in einem dritten Falle wurde er bei 196° — 198° gefunden. Also wurde aus unbekanntem Grunde auch hier, wie beim Cholinplatinchlorid, der Zersetzungspunkt um 15° — 20° niedriger gefunden, als er von anderen Verfassern²⁾ angegeben worden ist.

Die Reinheit der Substanz und die Abwesenheit von Krystallwasser wurden in zwei Fällen durch folgende Bestimmungen bewiesen:

III. 2,9074 der frisch umkrystallisirten und zwischen Filtrirpapier getrockneten Substanz verloren bei 110° — 115° 0,0028 an Gewicht.

IV. 0,1447 der getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0487 Pt.

V. 3,0366 der frisch umkrystallisirten und zwischen Filtrirpapier getrockneten Substanz verloren bei 110° — 115° 0,0050 an Gewicht.

VI. 0,2148 der getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0717 Pt.

1) Grösserer Anschaulichkeit wegen sind die Krystalle für beide Zeichnungen nicht in üblicher Weise gestellt, sondern so, dass die stärker ausgebildeten Flächen dem Beobachter gerade zugekehrt sind.

2) J. Weiss, Zeitschr. f. Naturw., Halle, Bd. 60, S. 238.

J. Bode, Ibid., Bd. 62, S. 151; Ann. d. Chem., Bd. 267, S. 275.

E. Schmidt, Arch. der. Pharm., Bd. 229, S. 471.

G. Kleine, Zeitschr. f. Naturw., Halle, Bd. 66. S. 46.

G. Nothnagel, Arch. d. Pharm., Bd. 232, S. 304.

	Gefunden:			
	III	IV	V	VI
H ₂ O	0,10%	—	0,16%	—
Pt	—	33,66%	—	33,38%
	Berechnet für:			
	C ₅ H ₁₂ NCl ₂ + PtCl ₄ + H ₂ O		C ₅ H ₁₂ NCl ₂ + PtCl ₄	
H ₂ O	3,01%		—	
Pt	32,59%		33,60%	

Brieger¹⁾ hat gefunden, dass ein Präparat vom Platinchloriddoppelsalze des käuflichen Neurins eine bedeutende Menge von Wasser enthielt: ebenso hat auch Baeyer²⁾ einmal Neurinplatinchlorid bekommen, welches $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthielt.

Wie in kaltem, so ist auch in heissem Wasser das Neurinplatinchlorid viel schwerer löslich als das Cholinplatinchlorid, doch ist es in Wasser ziemlich löslich; namentlich bei 20,5° löst sich 1 Theil Salz in 37,6 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser lösen 2,66 Theile Salz:

VII. 15,409 der bei 20,5° gesättigten wässerigen Lösung hinterliessen 0,3391 des bei 115° getrockneten Rückstandes.

Beim Erkalten von heissen Lösungen bleibt die Lösung leicht übersättigt.

Neuringgoldchlorid, C₅H₁₂NCl + AuCl₃, wurde beim Vermischen concentrirter Lösungen von Neurin- und Goldchlorid als gelber, käsiger Niederschlag erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe, nadelförmige, bis 1½ cm. lange Krystalle gab, die unter dem Mikroskop als aus parallelen Aggregaten von langen und sehr engen Tafeln bestehend sich erwiesen: die Auslöschungsschiefe der Polarisationsebene bildete mit langer Kante 6° (für Na-Licht). Bei Krystallisation des Salzes aus einem Tropfen heisser wässeriger Lösung wurde unter dem Mikroskop Ausscheidung von kreuz- resp. sternförmig gruppirten Tafeln beobachtet, die verschiedenartigste, meist ganz unregelmässige Form hatten.

Das Neuringgoldchlorid enthält kein Krystallwasser.

1) L. Brieger, Ueber Ptomaine, S. 33.

2) Ad. Baeyer, Ann. der Chem., Bd. 140, S. 311; Bd. 142, S. 324.

VIII. 0,2826 der frisch umkrystallisirten und zwischen Filtrirpapier abgepressten Substanz verloren bei 110° 0,0010 an Gewicht.

IX. 0,1440 der bei 110° getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0666 Au.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	VIII	IX	$C_5H_{12}NCl + AuCl_3 + H_2O$	$C_5H_{12}NCl + AuCl_3$
H ₂ O	0,35%	—	4,06%	—
Au	—	46,25%	—	46,38%

Zwei Präparate von verschiedener Darstellung schmolzen unter Zersetzung bei 228°—232°; von Klein (l. c.) ist der Schmelzpunkt zu 238°—239° angegeben.

In kaltem Wasser ist Neurin-goldchlorid sehr schwer löslich: bei 21,5° löst sich 1 Theil Salz in 336,5 Theilen Wasser oder 100 Theile Wasser lösen 0,297 Theile Salz.

X. 15,156 der bei 21,5° gesättigten wässerigen Lösung hinterliessen 0,0449 des bei 115° getrockneten Rückstandes.

In heissem Wasser, sowie auch in Alkohol ist Neurin-goldchlorid ziemlich leicht löslich; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Neurinquecksilberchlorid: 1) $C_5H_{12}NCl + 6HgCl_2$; 2) $C_5H_{12}NCl + HgCl_2$. — Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Neurin- und Quecksilberchlorid wurde ein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich als ein Gemenge von zwei Verbindungen erwies, wie die Ergebnisse einiger Analysen und Schmelzpunktbestimmungen zeigten. Die Trennung beider Verbindungen von einander war sehr schwierig. Keine besseren Resultate gab fractionirte Fällung von alkoholischer Lösung des Neurinchlorids mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid, sowie auch Krystallisation eines Gemisches von wässerigen Lösungen des Neurin- und Quecksilberchlorids. Nach zahlreichen fractionirten Krystallisationen aus heissem und kaltem Wasser konnte ich schliesslich eine kleine Menge von beiden Neurinquecksilberchloriddoppelsalzen in reinem Zustande erhalten: die eine Verbindung enthielt 6 Moleküle Quecksilberchlorid, die andere nur 1 Molekül davon, wie es folgende Analysen zeigen.

XI. 0,2070 der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,1640 HgS; aus dem mit CaCO_3 eingedampften Filtrate davon wurden 0,2192 AgCl erhalten.

Gefunden:	Berechnet für:
XI	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NCl} + 6\text{HgCl}_2$
Hg 68,30 %	68,72 %
Cl 26,19 %	26,36 %

XII. 0,1495 der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0,0879 HgS.

Gefunden:	Berechnet für:
XII	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl} + \text{HgCl}_2$
Hg 50,69 %	51,00 %

Um zu erfahren, ob die Ursache des verschiedenen Gehaltes von Quecksilber eine eventuell beigemischte Quecksilberchloridverbindung von irgend einer anderen Base war, untersuchte ich zwei Mutterlaugen von unreinen Quecksilberchlorid-doppelsalzen, die bei der Analyse 58,38% resp. 51,58% Hg gaben. Ich führte diese Mutterlaugen in Platinchloridverbindungen über und erhielt in beiden Fällen gut ausgebildete Krystalle von Neurinplatinchlorid ohne Beimischung von irgend einer anderen Verbindung: die Identität dieser Krystalle mit Krystallen von Neurinplatinchlorid wurde, ausser der Krystallform, in einem Falle auch durch Platinbestimmung bewiesen:

XIII. 0,2468 der bei 115° getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0825 Pt.

Gefunden:	Berechnet für:
XIII	$(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt 33,43 %	33,60 %

Die Verbindung von Neurinchlorid mit 6 Molekülen Quecksilberchlorid scheidet sich aus wässriger Lösung in kleinen (1—2 mm.), farblosen, matten, sehr zerbrechlichen, tafelförmigen Krystallen aus, ist in Wasser schwerer als die andere Verbindung löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 230,5°—234°. Unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Krystalle als aus parallelen Aggregaten von sehr kleinen Prismen bestehend, die ihrer Länge nach so zusammengewachsen sind, dass die eine breite Fläche des Aggregates eben ist und kaum eine Spur von Zergliederung zeigt, während die andere breite, sowie die meisten engen Flächen zernagt und mit unregelmässigen Vertiefungen versehen sind: dessen ungeachtet waren die Reflexe

ziemlich gut und einfach, da die einzelnen Kryställchen streng parallel zusammengewachsen waren.

Krystallsystem asymmetrisch. Beobachtete Combination $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}^{(1)}$: tafelförmig nach $\{100\}$, oder nach einer der Prismenflächen: die Domen sind sehr untergeordnet, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$ kaum bemerkbar.

Resultate der Messungen.

Gefunden:	Schwankung:	Berechnet:	n.	k.	∠
* $(100) : (110) = 63^{\circ}58,5'$	$63^{\circ}49,0' - 64^{\circ} 8,0'$	—	19	7	—
* $(\bar{1}00) : (\bar{1}10) = 56^{\circ} 4,5'$	$55^{\circ}54,0' - 56^{\circ}19,5'$	—	20	7	—
* $(100) : (001) = 84^{\circ} 3,5'$	$83^{\circ}55,0' - 84^{\circ} 7,0'$	—	24	6	—
* $(110) : (001) = 95^{\circ}20,5'$	$95^{\circ}14,5' - 95^{\circ}23,5'$	—	14	4	—
* $(001) : (\bar{1}01) = 45^{\circ}27,5'$	$45^{\circ}26,0' - 45^{\circ}30,5'$	—	15	5	—
$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 59^{\circ}55,0'$	$59^{\circ}32,5' - 60^{\circ} 3,5'$	$59^{\circ}57,0'$	21	7	$-0^{\circ}2,0'$
$(100) : (\bar{1}01) = 50^{\circ}29,5'$	$50^{\circ}25,0' - 50^{\circ}36,0'$	$50^{\circ}29,0'$	14	5	$+ 0,5'$
$(101) : (\bar{1}00) = 44^{\circ} 1,0'$	$43^{\circ}59,0' - 44^{\circ} 3,0'$	$44^{\circ} 5,0'$	2	1	$- 4,0'$
$(\bar{1}0\bar{1}) : (00\bar{1}) = 39^{\circ}59,5'$	$39^{\circ}59,0' - 39^{\circ}59,5'$	$39^{\circ}58,5'$	2	1	$+ 1,0'$
$(\bar{1}\bar{1}0) : (001) = 100^{\circ}41,5'$	$100^{\circ}38,0' - 100^{\circ}44,0'$	$100^{\circ}43,0'$	12	3	$- 1,5'$
$(\bar{1}01) : (110) = 112^{\circ}48,5'$	$112^{\circ}44,0' - 112^{\circ}50,5'$	$112^{\circ}43,5'$	4	2	$+ 5,0'$
$(101) : (\bar{1}\bar{1}0) = 75^{\circ}11,0'$	$75^{\circ}10,0' - 75^{\circ}16,0'$	$75^{\circ}12,0'$	6	2	$- 1,0'$
$(112) : (\bar{1}\bar{1}0) = 40^{\circ}39,5'$	$40^{\circ}39,0' - 40^{\circ}40,0'$	$40^{\circ}37,0'$	2	1	$+ 2,5'$
$(112) : (00\bar{1}) = 38^{\circ}41,0'$	$38^{\circ}40,0' - 38^{\circ}42,0'$	$38^{\circ}40,0'$	2	1	$+ 1,0'$
$\alpha = 81^{\circ} 5,0'$					
$\beta = 95^{\circ}10,0'$					
$\gamma = 85^{\circ}37,0'$					
$a : b : c = 1,7167 : 1 : 1,6008.$					

Zu optischen Untersuchungen waren die Krystalle unbrauchbar.

Die Verbindung $C_5H_{12}NCl + HgCl_2$ krystallisirte in parallelen Aggregaten von sehr engen und ziemlich langen, prismatischen, farblosen, wenig durchsichtigen, sehr zerbrechlichen Krystallen. Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei $198,5^{\circ} - 199,5^{\circ}$.

¹⁾ $(10\bar{1})$ und $(11\bar{2})$, die nur einmal beobachtet wurden, hatten keine Parallele: es ist aber wohl möglich, dass $(10\bar{1})$ und $(11\bar{2})$ lediglich zufällig fehlten, da die Flächen dieses Krystalls sehr uneben waren. Alle übrigen Flächen hatten die ihnen Parallelen.

Um zu prüfen, ob Neurinchlorid durch Quecksilberchlorid in alkoholischen Lösungen vollständig gefällt wird, versetzte ich eine alkoholische Lösung von Neurinchlorid (aus 1,5 gr. Platindoppelsalz bereitet) mit einem Ueberschuss einer heissen concentrirten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid und filtrirte den Niederschlag nach längerem Stehen ab: aus dem Filtrate konnte ich dabei nur 0,007 gr. Neurinplatinchlorid bekommen.

Verhalten des Neurins und seiner Verbindungen gegen Reagentien.

Verdünnte, wässrige Lösungen von Neurin werden beim Kochen nicht zersetzt, aus concentrirten Lösungen entweicht dabei Trimethylamin. Die Entwicklung von einem starken Geruch nach Trimethylamin beobachtete ich auch bei Einwirkung von Magnesiumpulver sogar auf verdünnte Lösungen von Neurinplatinchlorid.

Neurin (als Chlorid genommen) wird in verdünnten Lösungen weder beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser während 12 Stunden, noch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat in der Kälte (in alkoholischen Lösungen) während 24 Stunden zersetzt, wie es folgende Analysen von Platindoppelsalzen zeigen, die aus Reactionsprodukten dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt waren:

XIV. 0,2372 der bei 115° getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0794 Pt.

XV. 0,1760 der bei 115° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0597 Pt.

	Gefunden:		Berechnet für:
	XIV	XV	$(C_5H_{12}NCl)_2 + PtCl_2$
Pt	33,47%	33,92%	33,60%

Im ersten Versuche gab das aus 0,60 gr. reinem Neurinplatinchlorid dargestellte Neurinchlorid nach dem Kochen mit Barythydrat wiederum 0,57 gr. Platindoppelsalz.

Die mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösungen von Neurinchlorid können auf dem Wasserbade ohne Zersetzung erwärmt werden: 33 ccm. einer Lösung, worin 0,25 gr. Neurinchlorid und 0,85 gr. freie Salzsäure waren, wurden auf dem

}

Wasserbade zum Trocknen verdampft: das aus dem Rückstande dargestellte Golddoppelsalz enthielt nach Umkrystallisiren $46,25^{\circ}$ o Au (S. 184, Anal. IX), während für Neuringgoldchlorid $46,38^{\circ}$ o Au berechnet sind.

Neurinplatinchlorid wird keineswegs beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Aufnahme der Elemente von 1 Molekül Wasser in Cholinplatinchlorid übergeführt, wie es Liebreich¹⁾ behauptet: sonst hätten gewiss die übrigen Verfasser, die mit Neurinplatinchlorid arbeiteten, eine solche Umwandlung ebenfalls beobachtet und könnten bei zahlreichen Analysen überhaupt keine für Neurinplatinchlorid gut stimmenden Zahlen bekommen. Bei mehrmaligen Umkrystallisationen von reinem Neurinplatinchlorid und von einem Gemisch desselben mit Cholinplatinchlorid konnte auch ich, indem ich die Menge des vorhandenen Neurinsalzes bestimmte, keine Umwandlung von Neurinplatinchlorid in die Cholinverbindung bemerken.

Die doppelte Bindung des Neurins wird unter Einwirkung von Jod- und Bromwasserstoffsäure, von Brom und von Unterchlorigsäure gelöst.²⁾

Marburg a. L., den 17. September 1898.

1) O. Liebreich, Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 2, S. 12.

2) J. Bode, Ztschr. f. Naturw., Halle, Bd. 62, S. 125; Ann. d. Chem. Bd. 267, S. 268.

E. Schmidt, Ann. d. Chem., Bd. 267, S. 300.