

Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

VII. Mitteilung.

Über einige Verbindungen des Carnitins.

Von

R. Krimberg.

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Der Redaktion zugegangen am 3. Dezember 1906.)

Aus der Arbeit, welche Gulewitsch gemeinschaftlich mit mir im vorigen Jahr veröffentlicht hat,¹⁾ und in welcher von der Entdeckung des Carnitins in Liebigs Fleischextrakt berichtet wird, ist zu ersehen, daß diese Base zum erstenmal in der Form ihres Chloroplatinats isoliert worden ist. Dasselbst ist das Carnitinchloroplatinat $C_{14}H_{32}N_2O_6Cl_6Pt$ als eine aus erkaltendem 80 %igem (Tr.) Alkohol in sehr kleinen und kurzen orangeroten Prismen krystallisierende, im Wasser, sogar kaltem, sehr leicht lösliche und bei $214-218^{\circ}$ unter starker Zersetzung schmelzende Substanz charakterisiert worden.

Die Mutterlauge von der Sublimatfraktion, aus welcher dieses Chloroplatinat dargestellt worden war, wurde stark eingengt. Der hinterbliebene Sirup war jedoch nicht zur Krystallisation zu bringen, weder durch Stehenlassen noch durch Zerreiben mit Alkohol. Infolgedessen wurde die Substanz von neuem im Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Quecksilbersulfid befreit, mit Soda neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug eingedampft, der neue Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung abermals mit einer heißen konzentrierten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLV, S. 326.

ausgefällt. Der Niederschlag hatte die Konsistenz eines dicken zähen Teiges; nach dem Stehen unter der alkoholischen Flüssigkeit wurde er zerrieben, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das erhaltene gefärbte Pulver war stark hygroskopisch und mußte deshalb im Exsikkator aufbewahrt werden. Die Substanz wurde mehrmals mit kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle ausgezogen. Aus dem durch einen Heißwassertrichter filtrierten und erkalteten Auszuge fiel eine kleine Menge eines sehr feinen krystallinischen Pulvers aus, welches entfernt wurde. Die eingeeengte Mutterlauge lieferte noch eine andere Krystallfraktion, welche gewaschen und getrocknet 3,5 g wog. Unter dem Mikroskop stellten die Krystalle strahlige Drusen aus gut ausgebildeten schmalen und kurzen, an den Enden zugespitzten Prismen dar. Die Auslöschungsrichtung in den letzteren war der längeren Kante, welche der Achse der größeren Elastizität entsprach, parallel.¹⁾ Beim Stehen in der Luft zog die Substanz keine merklichen Feuchtigkeitsmengen an. Ein Teil der Krystalle wurde zerrieben, im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei es sich erwies, daß die Substanz kein Krystallwasser enthielt, und analysiert.

I. 0,4149 g Substanz, in einem Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat bedeckt und in einem langen mit Bleichromat gefüllten Rohr mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,1823 g CO₂ und 0,0818 g H₂O.

II. Aus 0,8198 g Substanz wurden 15,70 ccm N bei 21° und 753 mm Bar. erhalten.

III. 0,2695 g Substanz lieferten 0,1544 g Hg, als HgS ausgeschieden.

IV. Aus dem mit Calciumcarbonat eingedampften Filtrate vom Quecksilbersulfidniederschlage resultierten 0,2264 g AgCl.

		Gefunden:				Berechnet für	
		I.	II.	III.	IV.	C ₇ H ₁₅ NO ₃ · 2 HgCl ₂ :	
C	=	11,98%	—	—	—	C	= 11,95%
H	=	2,21%	—	—	—	H	= 2,15%
N	=	—	2,14%	—	—	N	= 2,00%
Hg	=	—	—	57,31%	—	Hg	= 56,90%
Cl	=	—	—	—	20,76%	Cl	= 20,17%
						O	= 6,83%

¹⁾ Alle in dieser Arbeit vorkommenden krystallographischen Untersuchungen wurden von Herrn Prof. Wl. Gulewitsch liebenswürdigerweise ausgeführt.

Die analysierte Substanz schmolz bei 196° unter Zersetzung. Die Löslichkeit derselben wurde bei 25° in einem großen Ostwaldschen, mit Mischvorrichtung versehenen Wasserbade geprüft, wobei es sich erwies, daß 1 Teil der Substanz nach 7 Stunden sich in 186 Teilen und nach 24 Stunden sich in 179 Teilen Wasser gelöst hatte.

Die soeben angeführten Resultate der Analysen zeigen somit, daß die Zusammensetzung der erhaltenen Sublimatverbindung am besten mit der Formel $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ übereinstimmt. Da jedoch diese Formel keine HCl-Gruppe enthält und folglich von dem üblichen Typus der Sublimatdoppelverbindungen der organischen Basen abweicht, und da außerdem die Differenz zwischen dem gefundenen Prozentgehalt an Quecksilber und Chlor in der Substanz und dem für die Formel $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ berechneten beinahe $0,6\%$ erreicht, so wurden die gefundenen Resultate vorläufig als ungenügend und weiterer Bestätigungen bedürftig erachtet.

Der aus einer anderen Portion Fleischextrakt erhaltene Sublimatniederschlag wurde auf die in der oben angeführten Arbeit angegebene Weise mit kochendem Wasser extrahiert. Aus dem ca. $1\frac{1}{2}$ l betragenden Extrakte fiel zuerst ein geringer Niederschlag aus, welcher entfernt wurde. Die bis ca. 200 ccm eingeeengte Mutterlauge lieferte eine neue, in lufttrockenem Zustande 14 g wiegende Krystallfraktion. Diese zweite Fraktion entspricht also derjenigen, aus welcher bei der Behandlung der ersten Fleischextraktportion das Carnitinchloroplatinat dargestellt worden war. Die erhaltene und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz aber schon bei 192° , während der Schmelzpunkt der oben analysierten Sublimatverbindung um 4° höher lag. Infolgedessen wurde sie nochmals mit kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle extrahiert. Die dritte bei dieser neuen fraktionierten Krystallisation erhaltene 4 g wiegende Portion sah vollständig rein aus und schmolz bei $194\text{--}195^{\circ}$. Ein Teil der Krystalle dieser letzten Fraktion wurde zerrieben, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Bestimmung des Quecksilber- und des Chlorgehalts verwandt.

V. 0,3254 g der Substanz lieferten 0,1880 g Hg, als HgS ausgeschieden.

VI. Aus dem mit Calciumcarbonat eingedampften Filtrate vom Quecksilbersulfidniederschlag wurden 0,2790 g AgCl erhalten.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2 HgCl_2$:
Hg = 57,78%	Hg = 56,90%
Cl = 21,20%	Cl = 20,17%

Die gefundenen Prozentzahlen entsprechen zwar am besten ebenfalls der Formel $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$; vergleicht man dieselben aber mit den bei der vorigen Analyse gefundenen, so sieht man jetzt eine noch größere Abweichung von dieser Formel, obwohl die beidemal erhaltenen Zahlen ziemlich gut miteinander zusammenpassen. Von den verschiedenen denkbaren Erklärungsarten dieser Abweichung hat sich diejenige als vollständig begründet erwiesen, welche die Möglichkeit der Bildung der Sublimatverbindungen von verschiedener Zusammensetzung in Betracht zieht.

Die obigen Quecksilberverbindungen waren nämlich aus Lösungen von Carnitin dargestellt worden, welche vorher mit Salzsäure unter der Kontrolle eines Lackmuspapiers neutralisiert waren. Später wurde aber gefunden, daß dabei ein Teil der Base durch die Säure nicht gebunden wird, sondern in freiem Zustande bleibt. Um aber durch Zusatz von Sublimat eine Doppelverbindung mit einer oder mehreren HCl-Gruppen im Molekül erhalten zu können, muß die Base zuerst natürlich wenigstens in das Monochlorhydrat übergeführt werden. Infolgedessen wurde eine Lösung von freiem Carnitin resp. dessen Carbonat, welches auf die übliche Weise aus dem Phosphorwolframat isoliert worden war, mit verdünnter Salzsäure in kleinem Überschuß und zwar unter der Kontrolle eines roten Kongopapiers versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Der hinterbliebene gelblich gefärbte Sirup erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu einer schwachgelblichen krystallinischen Masse aus radial gruppierten feinen, an der Luft leicht zerfließlichen Nadelchen. Das Chlorhydrat wurde in 95%igem Alkohol gelöst und die Lösung mit konzentrierter alkoholischer Sublimatlösung ausgefällt. Das ausgeschiedene, anfangs gelbe, später aber gelblich graue Öl zeigte jedoch beim

Stehen nicht die geringste Neigung zur Krystallisation, obwohl die alkoholische Flüssigkeit mehrmals abgegossen und durch frischen Alkohol ersetzt wurde. Nach einigen Tagen wurde das Öl mit Alkohol gewaschen und in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gestellt. Binnen zwei Wochen hatte sich das Öl in einen dicken, zähen Teig verwandelt. Derselbe löste sich ziemlich leicht in kochendem Wasser. Aus der durch einen Heißwassertrichter filtrierten Lösung schied sich zuerst etwas amorphe Substanz aus, nach deren Entfernung die Mutterlauge stark eingeeengt wurde. Beim Stehen über Nacht hatte sich eine kleine Krystallfraktion ausgeschieden, welche unter dem Mikroskop unregelmäßig zusammengewachsene Täfelchen darstellte. Dieselbe wurde abgesaugt, zerrieben und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser und wurde zur Quecksilber- und Chlorbestimmung verwandt.

VII. 0,2047 g Substanz gaben 0,1349 g Hg, als HgS ausgeschieden.

VIII. Aus dem mit Calciumcarbonat eingedampften Filtrat vom Schwefelquecksilber wurden 0,2082 g AgCl erhalten.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot 6 HgCl_2$:
Hg = 65,90%	Hg = 65,83%
Cl = 25,16%	Cl = 25,22%

Im Kapillarrohr bis 211—215° erhitzt, fing die Substanz an zu schmelzen; bei weiterem Erhitzen trat Zersetzung ein, gewöhnlich aber nicht höher als bei 220°.

Durch die Isolierung dieser neuen Quecksilberverbindung ist die oben gemachte Voraussetzung, daß die früher analysierten Sublimatverbindungen keine vollständig einheitlichen Körper gewesen sind, bestätigt. Da der gefundene Prozentgehalt an Quecksilber und Chlor in denselben, wie oben angegeben, beidemal am besten der Formel $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ entsprach, so könnte man jetzt erwarten, daß außer der Verbindung $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$ noch ein anderes Sublimatdoppelsalz des Carnitins mit 1 Molekül Quecksilberchlorid und ohne HCl-Gruppe existiert. Diese Voraussetzung hat sich aber nicht bestätigt, da auch bei der Fällung einer Lösung von freiem Carnitin resp. dessen Carbonat mit Quecksilberchlorid, nämlich die Verbindung $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ erhalten wurde.

Das aus dem Phosphorwolframat isolierte freie Carnitin resp. dessen kohlensaures Salz wurde in 95%igem Alkohol gelöst und die Lösung mit konzentrierter alkoholischer Sublimatlösung ausgefällt. Der anfangs ein wenig harzig ausgeschiedene blaßgelbe Niederschlag wurde sehr bald, nämlich bei weiterer Hinzufügung des Fällungsmittels und beim Zerdrücken mit einem Glasstabe, krystallinisch und erhielt eine vollständig weiße Farbe. Gegen Ende der Fällung aber fiel der Niederschlag sofort krystallinisch und weiß aus. Am anderen Tag wurde er abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit schieden sich zuerst dem Ansehen nach reine, aber schwach gelbliche Krystalle, welche entfernt wurden. Die stark eingeeengte Mutterlauge lieferte danach eine neue vollständig weiße Krystallfraktion, welche abgesaugt und gewaschen wurde. Ein Teil der Krystalle wurde zerrieben, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert. Krystallwasser enthielt die Substanz nicht.

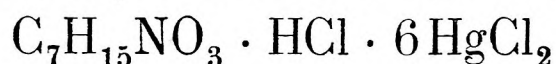
IX. 0,2881 g Substanz lieferten 0,1641 g Hg, als HgS ausgeschieden.

X. Aus dem mit Calciumcarbonat eingedampften Filtrat resultierten 0,2393 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2 HgCl_2$:
Hg = 56,96%	Hg = 56,90%
Cl = 20,53%	Cl = 20,17%

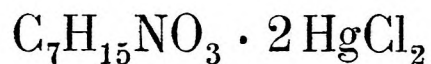
Die analysierte Substanz schmolz bei 196—197° unter Zersetzung.

Es gibt also zwei Doppelsalze des Carnitins mit Quecksilberchlorid. Je nach den Fällungsbedingungen wird entweder das eine oder das andere, oder endlich ein Gemenge beider Salze ausgeschieden. Aus alkoholischen Lösungen von freiem Carnitin resp. dessen Carbonat erhält man durch Zusatz einer alkoholischen Sublimatlösung die Verbindung $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$, dagegen aus Carnitinlösungen, welche einen kleinen Überschuß von Salzsäure enthalten, fällt dabei die Verbindung

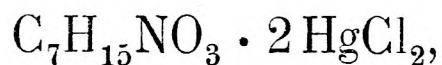


aus, und endlich aus Lösungen, welche unter der Kontrolle eines Lackmuspapiers neutralisiertes Carnitin enthalten, wird ein Gemenge beider Verbindungen ausgeschieden, weil, wie wir

schon oben erwähnt haben, beim Neutralisieren mit Salzsäure nicht alles Carnitin in das Chlorhydrat übergeführt wird. Die Tatsache, daß in diesem letzteren Fall doch beinahe reine Sublimatdoppelsalze des Carnitins von der Zusammensetzung



erhalten werden, erklärt sich durch die Eigenschaften dieser beiden Körper. Die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 6 \text{HgCl}_2$, welche sich gewöhnlich als schwer krystallisierbares Öl abscheidet, ist viel leichter im Wasser löslich, als die Verbindung



welche eine verhältnismäßig große Krystallisationsfähigkeit besitzt. Wird also mit Salzsäure neutralisiertes Carnitin mit Quecksilberchlorid gefällt, so scheiden sich dabei beide Verbindungen aus, die eine, wenigstens zum größten Teil, sofort krystallinisch, die andere als Öl. Unterwirft man dieses Gemenge einer fraktionierten Krystallisation, so scheidet sich dabei die Verbindung mit 2 Sublimatmolekülen zuerst ab, während die andere in der Lösung zurückbleibt, welche man gewöhnlich bis zur Sirupdicke einengen kann, ohne daß die Verbindung auskrystallisiert. Bei solchem Verhalten der beiden Salze wird es klar, weshalb die beiden zuerst analysierten Präparate sich als beinahe reine Sublimatdoppelsalze des Carnitins von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$ erwiesen haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei weiterem Umkrystallisieren dieses Salz in völlig reinem Zustande erhalten worden wäre.

Da die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$ gut krystallisiert und bei ihrer Bildung aus freiem Carnitin resp. dessen Carbonat und Quecksilberchlorid sich sofort krystallinisch abscheidet, so kann man sich ihrer mit gutem Erfolge bei der Isolierung und Reinigung des Carnitins bedienen. Dieser letzte Umstand hat eine wichtige praktische Bedeutung, weil außer den Verbindungen des Carnitins mit dem kostspieligen Platinchlorid oder Goldchlorid bis jetzt keine anderen bekannt waren, welche man zu diesem Zweck hätte benutzen können. Wenig geeignet ist dazu auch das Carnitinphosphorwolframat, dessen ich mich unter liebenswürdigem Beistand des Herrn Prof. Wl. Gulewitsch

bei der Isolierung der Base einigemal bedient habe,¹⁾ weil in diesem Fall die mit ziemlich großen Verlusten verknüpfte Isolierung unter der Kontrolle der krystallographischen Untersuchung ausgeführt werden muß. Schließlich muß noch auf den Schmelzpunkt der Verbindung $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2 HgCl_2$ hingewiesen werden, welcher, wie schon oben angegeben, bei $196-197^\circ$ liegt und im Unterschiede zu demjenigen der Verbindung



sehr beständig und charakteristisch ist.

Das Carnitinphosphorwolframat krystallisiert aus erkaltendem Wasser in zuweilen fächerartig gruppierten feinen Nadelchen. Unter dem Mikroskop stellen die Krystalle Nadeln oder lange, schmale an den Enden schief abgeschnittene Täfelchen dar. Die Auslöschungsrichtung ist in denselben der längeren Kante, welche der Achse der kleineren Elastizität entspricht, parallel.

Zur Darstellung des Carnitinchlorhydrats wurde die durch fraktionierte, unter der Kontrolle der mikroskopischen Untersuchung durchgeführte Krystallisation ihres Phosphorwolframats aus heißem Wasser gereinigte Base verwandt. Diejenigen Fraktionen, welche sich als aus dem Carnitinphosphorwolframat bestehend erwiesen, wurden auf die übliche Weise mit Barythydrat zersetzt, und die nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Hierbei wurde folgende interessante Beobachtung gemacht, welche richtig zu erklären, wahrscheinlich erst nach der Ermittlung der Struktur des Carnitinmoleküls möglich sein wird. Beim Versetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure gelangt man nämlich zu einem Moment, von welchem an stets Lackmuspapier nicht mehr sofort, wie beim Anfang des Neutralisierens, sondern erst nach einigem Stehen an der Luft gebläut wird.²⁾

¹⁾ Der Umstand, daß die Sublimatverbindung $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2 HgCl_2$ zur Isolierung und Reinigung des Carnitins weit mehr als sein Phosphorwolframat paßt, war beim Anfang dieser Versuche noch nicht bekannt.

²⁾ Vielleicht steht diese Erscheinung mit der Anwesenheit des kohlensauren Salzes des Carnitins in der Flüssigkeit teilweise im Zusammenhang, welches Salz sich an der Luft allmählich zersetzt, wobei rotes Lackmuspapier von der freien Base gebläut wird.

Zu gleicher Zeit fängt ein mit der Flüssigkeit befeuchtetes blaues Lackmuspapier an sich schon zu röten, obwohl dabei, wie es sich später gezeigt hat, der größere Teil des in der Flüssigkeit enthaltenen Carnitins noch ungebunden geblieben ist. Die zu neutralisierende Flüssigkeit wurde so lange mit Salzsäure versetzt, bis damit befeuchtetes und an der Luft trocken gewordenes rotes Lackmuspapier noch eine sehr schwach blaue Färbung zeigte, während das blaue Papier schon deutlich gerötet wurde, und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet, wobei er sich in eine Krystallmasse verwandelte. Die Substanz wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit wasserfreiem Äther gefällt. Der Äther wurde zweimal von dem ausgeschiedenen Öl abgegossen und durch frischen ersetzt, ohne jedoch zur Krystallisation der Substanz zu gelangen. Alsdann wurde der Äther entfernt, und der Rückstand im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid gehalten, wo er sich sehr bald in eine weiße, ziemlich harte, sehr hygroskopische Masse verwandelte. Die auf diese Weise bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz drehte die Polarisationssebene der Lichtstrahlen stark nach links.¹⁾ Der genaue Wert der spezifischen Drehung des Carnitinchlorhydrats konnte jedoch auf solche Weise nicht erhalten werden, da dem Chlorhydrat, wie wir gleich sehen werden, verhältnismäßig große Mengen von freiem Carnitin resp. dessen Carbonat beigemischt waren.

Da es bei der Darstellung des Carnitinchlorhydrats kein Merkmal gibt, an welchem man sich beim Hinzufügen der Salzsäure hätte halten können, so war es natürlich notwendig, den Chlorgehalt in der auf das optische Drehungsvermögen untersuchten Lösung zu bestimmen. 4,3493 g der polarisierten und 0,1811 g Substanz enthaltenden Lösung lieferten 0,0320 g Chlorsilber resp. 0,0081 g Chlorwasserstoff, welche 0,0358 g freies Carnitin unter der Bildung von 0,0439 g Monochlorhydrat binden können. Man sieht also, daß beim Versetzen der Lösung des aus seinem Phosphorwolframat isolierten Carnitins mit Salz-

¹⁾ Die spezifische Drehung der untersuchten Substanz wurde für eine etwa 4%ige Lösung gleich $-24,1^{\circ}$ gefunden.

säure bei den oben geschilderten Bedingungen nur etwa $\frac{1}{5}$ der Base durch die Säure gebunden worden war.

Um jedoch endlich darüber Sicherheit zu erlangen, daß die aus dem Phosphorwolframat isolierte und zur Darstellung des Chlorhydrats angewandte Substanz nichts anderes als Carnitin war, wurde ein Teil derselben auf die früher beschriebene Weise in das Chloroplatinat übergeführt. Der Schmelzpunkt des aus heißem 80%igen (Tr.) Alkohol umkrystallisierten Chloroplatinats lag bei 216° .

XI. 0,0930 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0247 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2O_6Cl_6Pt$:
Pt = 26,56%	Pt = 26,62%

Zur Darstellung des Golddoppelsalzes des Carnitins $C_7H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ wurde ebenfalls dieses Chlorhydrat angewandt. Dasselbe wurde in wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure gefällt. Im Anfang schied sich dabei der Niederschlag teilweise als harzige dunkelgefärbte Masse aus, welche beim Drücken mit einem Glasstabe sehr bald krystallinisch wurde und eine gelbe Farbe erhielt, der größere Teil desselben fiel jedoch gleich krystallinisch und citronengelb aus. Die Substanz wurde vorsichtig gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Bei raschem Erkalten der Lösung schied sich ein Teil des Chloraurats wieder als dunkles orangefarbenes Öl aus, welches ebenfalls sehr bald krystallinisch wurde. Die erhaltenen Krystalle traten unter dem Mikroskop als kleine Nadelchen und schiefe vierseitige, oft unregelmäßig gebildete Täfelchen auf. Die Auslöschungsrichtung war der längeren Kante, welche der Achse der kleineren Elastizität entsprach, parallel. Bei langsamem Erkalten der Lösung dagegen wurden zweierlei Krystalle des Goldsalzes erhalten, nämlich hellgelbe Nadelchen und viel dunklere orangefarbene bis zu 1 cm lange grobe Nadeln oder Prismen. Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß diese zwiefache Art der Krystalle für das Carnitindoppelsalz charakteristisch ist, obwohl die letztere Krystallform auch zuweilen ausbleiben kann. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser gewaschen, ein Teil davon zerrieben, bei 105° getrocknet und analysiert. Krystallwasser enthielt die

Substanz nicht; sie schmolz bei 150° zu einer roten etwas trüben Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrte.¹⁾

XII. 0,1535 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0608 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{16}NO_3 \cdot AuCl_4$:
Au = 39,61%	Au = 39,35%

Das salpetersaure Salz des Carnitins wurde aus analysenreinem Carnitinchloroplatinat dargestellt. Dieses letztere wurde in das Phosphorwolframat übergeführt, die Lösung der aus demselben isolierten Base resp. deren Carbonats mit verdünnter Salpetersäure bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus versetzt²⁾ und stark eingeeengt. Der hinterbliebene Sirup wurde eine Zeit im Vakuum über Schwefelsäure gehalten, wobei er rasch krystallinisch erstarrte. Die Substanz war sehr hygroskopisch und roch ähnlich der freien Base und dem oben beschriebenen Chlorid deutlich nach Trimethylamin, so daß man schon a priori vermuten konnte, daß das Carnitin höchstwahrscheinlich ein Abkömmling des Trimethylamins ist. Beim Kochen der Substanz mit Kupfercarbonat wurde kein Kupfersalz erhalten. Sie drehte die Polarisationssebene der Lichtstrahlen ebenfalls nach links.

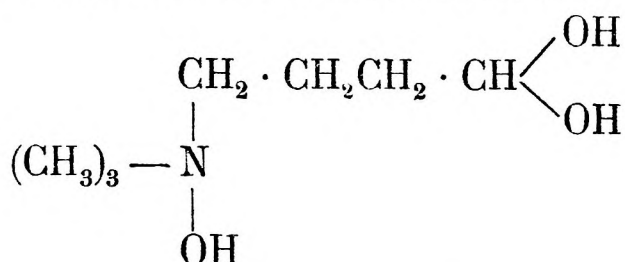
Gelegentlich der von mir ausgesprochenen Vermutung, daß das Novain höchstwahrscheinlich mit dem Carnitin identisch ist (Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 418), sagt Kutscher in einer mich betreffenden Anmerkung zu seiner vor kurzem erschienenen Arbeit: «Zur Kenntnis des Novains» (Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 47) u. a. folgendes: «Er benutzte . . . die von mir mit gutem Erfolge angewandte fraktionierte Fällung mit Goldchlorid, um die Goldverbindung des Carnitins darzustellen, die weitgehende Ähnlichkeit mit dem von mir beschriebenen Novaingoldchlorid zeigt.» Ich fühle mich genötigt, hierauf zu erwidern, daß diese Behauptung, ich hätte mich bei meinen Arbeiten mit dem Carnitin, nämlich einer von Kutscher mit gutem Erfolge angewandten

¹⁾ Ein von mir aus frischem Rindfleisch dargestelltes Präparat dieses Salzes schmolz etwas höher, nämlich bei $153-154^{\circ}$ (Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 416).

²⁾ Dieses Salz war früher als das Carnitinchlorhydrat, von welchem oben die Rede war, dargestellt worden. Da die Versuchsbedingungen bei der Darstellung beider Salze ein und dieselben waren, so muß man wohl annehmen, daß auch dem Carnitinnitrat die freie Base resp. deren Carbonat beigemischt war.

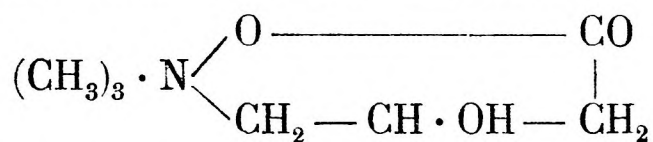
Methode, bedient, vollständig grundlos ist. In der von Kutscher gemeinten Stelle (Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 416) ist von einer fraktionierten Fällung mit Goldchlorid überhaupt gar nicht die Rede, sondern es ist daselbst ganz deutlich gesagt, daß das Carnitin zuerst durch fraktionierte, unter der Kontrolle der mikroskopischen Untersuchung durchgeführte Krystallisation seines Phosphorwolframats gereinigt und erst danach durch Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure in das Golddoppelsalz übergeführt wurde.

Was dagegen die von mir ausgesprochene Vermutung über die Identität des Novains mit dem Carnitin anbelangt, so wird dieselbe durch die oben angeführte Arbeit Kutschers vorläufig nur noch gestärkt, da in derselben berichtet wird, daß das Novain, gleich dem Carnitin, bei Einwirkung von Ätzbaryt Trimethylamin abspaltet. Nach Kutscher kommt dem Novain zwar die Konstitutionsformel



zu, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und nach welcher das Novain also optisch inaktiv sein sollte, während das Carnitin, wie schon Gulewitsch in der ersten gemeinschaftlich mit mir publizierten Arbeit über das Carnitin angegeben hat (Diese Zeitschrift, Bd. XLV, S. 329), optisch aktiv ist. Da jedoch Kutscher in seinen Arbeiten von dem optischen Verhalten des Novains nirgends Erwähnung tut, so wird man wohl denken müssen, daß er das Novain in dieser Richtung vorläufig noch nicht untersucht hat. Sollte sich das Novain also als wirklich optisch inaktiv erweisen, so wäre damit ja die Sache entschieden.

Auf Grund der bis jetzt ausgeführten Untersuchungen liegt der Gedanke nahe, daß das Carnitin vielleicht ein Homologes des Betains ist, und daß ihm die Formel



zukommt, wobei jedoch die Stellung des Hydroxyls auch eine andere sein könnte. In solchem Fall ließe sich die oben erwähnte und beim Neutralisieren der freien Base resp. deren Carbonats auftretende vorzeitige Rötung des blauen Lackmuspapiers dadurch erklären, daß die Ringstruktur der Base dabei gesprengt und die Carboxylgruppe der im Molekül vorhandenen Säure frei wird. Jedenfalls verhielt sich ein aus seinem Phosphorwolframats isoliertes Präparat von freiem Betain resp. dessen

Carbonat beim Neutralisieren mit Salzsäure genau ebenso, wie das Carnitin: bald nach dem Beginn des Säurezusatzes fing die Betainlösung an, blaues Lackmuspapier deutlich zu röten, und es mußte weiter eine noch größere Quantität Salzsäure hinzugefügt werden, bis rotes Kongopapier schwach blau gefärbt wurde.

Zum Schluß sei es mir noch erlaubt, Herrn Prof. Wl. Gulewitsch, in dessen Laboratorium und unter dessen liebenswürdiger Aufsicht diese Arbeit ausgeführt worden ist, aufrichtigst zu danken.
