

Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

IX. Mitteilung.

Zur Frage über die Konstitution des Carnitins.

Von

R. Krimberg.

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

(Der Redaktion zugegangen am 22. Oktober 1907.)

In meiner ersten die Konstitution des Carnitins betreffenden Arbeit¹⁾ habe ich angegeben, daß aus dem Filtrat, welches nach der Fällung des im Destillierkolben zurückgebliebenen Trimethylamins mit Phosphorwolframsäure erhalten worden war, eine stickstofffreie Säure in der Form ihres Barytsalzes isoliert werden konnte. Dieselbe hat sich als Crotonsäure resp. ein Isomeres derselben erwiesen.

Die Flüssigkeit wurde durch Barytzusatz von der überschüssigen Phosphorwolframsäure befreit, mit Kohlensäure behandelt, filtriert, stark eingeengt und mit viel 95⁰/₁₀₀igem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde nach etwa 4 Stunden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus einer kleinen Menge heißen Wassers durch Alkoholzusatz nochmals gefällt. Nach kurzem Stehen auf einem warmen Wasserbade wurde der anfangs flockige Niederschlag krystallinisch. Er wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 100⁰ getrocknet. Die Prüfung der Substanz auf die Anwesenheit von Stickstoff, ebenso wie die Polarisation einer ca. 3,5⁰/₁₀₀igen wässerigen Lösung derselben gaben negatives Resultat. Infolge eines Versehens bei der Analyse mißglückte die Kohlenstoffbestimmung,²⁾ aber die

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 95.

²⁾ Zur Wiederholung der Analyse reichte die Substanz nicht aus.

für das Baryum und den Wasserstoff erhaltenen Prozentzahlen lassen kaum einen Zweifel darüber, daß hier ein Körper von der Zusammensetzung des crotonsäuren Baryts vorgelegen ist.

I. 0,1581 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0411 g H₂O.

II. Aus 0,1648 g Substanz wurden 0,1252 g BaSO₄ erhalten.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	C ₈ H ₁₀ O ₄ Ba:
H=2,91 %	—	3,27 %
Ba= —	44,72 %	44,68 %.

Wie der unten anzuführende Versuch beweist, stellt das Carnitin ein γ -Trimethyloxybutyrobetain dar, in welchem nur noch die Stellung der Hydroxylgruppe nicht genau ermittelt ist. In solchem Fall ist es aber klar, daß die Crotonsäure resp. ihr Isomeres kein primäres Spaltungsprodukt der Base sein kann, weil man dabei zuerst die Bildung einer Dioxybuttersäure erwarten muß. Die Bildung der Crotonsäure resp. einer derselben isomeren Säure hat Kutscher¹⁾ ebenfalls bei der Spaltung des Novains beobachtet, welches, wie ich schon früher angegeben habe,²⁾ höchstwahrscheinlich mit dem Carnitin identisch ist, und in dessen Molekül Kutscher³⁾ eine Seitenkette mit demselben Kohlenstoffskelett, wie ich im Carnitin, annimmt; außer der Crotonsäure hat Kutscher unter den Spaltungsprodukten des Novains durch Baryt noch die Bernsteinsäure⁴⁾ gefunden. Erinnerung man sich daran, daß zwei andere Dioxymonocarbonsäuren, die Glyoxylsäure und die Glycerinsäure, sich beim Kochen mit Alkalilösung in eine Dicarbonsäure (Oxalsäure) und eine Monoxymonocarbonsäure (Glykol resp. Milchsäure) verwandeln,⁵⁾ so ist wohl auch die Vermutung zulässig, daß eine Dioxybuttersäure, z. B. die $\beta\gamma$ -Dioxybuttersäure, sich bei der Erwärmung mit Baryt ebenfalls unter Bildung einer Dicarbonsäure, der Bernsteinsäure, und einer Mon-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 484.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 418.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LXIX, S. 49.

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 250.

⁵⁾ Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XIII, S. 1932.
Debus, Annal. d. Chem., Bd. CIX, S. 231.

oxymonocarbonsäure, der β -Oxybuttersäure, zersetzen wird, welche letztere dann unter Wasserabspaltung die Crotonsäure liefern wird.

Als besonders wichtig für die Aufklärung der Struktur des Carnitinmoleküls erwies sich der folgende Versuch, welcher zeigte, daß die Base bei Einwirkung von siedender konzentrierter Jodwasserstoffsäure merkwürdigerweise nicht gespalten wird, sondern ein mit dem γ -Trimethylbutyrobetain identisches Reduktionsprodukt liefert.

Über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Carnitin.

26,7 g Carnitinquicksilberchlorid von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$ und mit dem Schmelzpunkt $196-197^\circ$ wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt und auf die übliche Weise durch Fällung mit Phosphorwolframsäure quantitativ in die freie Base übergeführt, wobei nach der soeben angeführten Formel ca. 6,1 g freies Carnitin resultieren sollten. Die ganze erhaltene Menge des letzteren wurde mit 4 g rotem Phosphor und 72 g konzentrierter (etwa 50%iger) Jodwasserstoffsäure gemischt und auf einem Ölbad bei 130° sechs Stunden lang gekocht.

Nach dem Kochen wurde das vom ausgeschiedenen Jod gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Da aber die überdestillierte Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigte, so wurde die Destillation bald unterbrochen. Die im Destillierkolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom Phosphor getrennt und mit Äther mehrmals durchgeschüttelt, wobei in den letzteren jedoch nichts außer einem Teil der Jodwasserstoffsäure übergegangen war. Der Rückstand wurde eingeengt und durch Hinzufügung von frischgefälltem Silberoxyd vom Jod befreit. Das alkalisch reagierende Filtrat wurde mit Salzsäure neutralisiert, abermals filtriert, eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, sorgfältig gewaschen und mit Barythydrat zerrieben. Die Lösung der freien Base wurde mit Salzsäure neutralisiert, eingeengt, und ein Teil derselben mit Goldchlorwasserstoffsäure gefällt.

Der Niederschlag wurde abgesaugt, vorsichtig gewaschen und umkrystallisiert. Aus der heißen wässerigen Lösung schieden sich gelbe, kurze, in kleine Drusen gruppierte Nadelchen aus, welche kein Krystallwasser enthielten. Die bei 100° getrocknete Substanz wies den Schmelzpunkt 201—203° auf; bei weiterem Erhitzen zersetzte sie sich unter lebhafter Gasentwicklung.

I. 0,3249 g Substanz, mit gepulvertem Bleichromat bedeckt und in einem mit Bleichromat gefüllten Rohr mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,2078 g CO₂ und 0,0845 g H₂O.

II. Aus 0,2765 g Substanz wurden 7,30 ccm N bei 20° und 757 mm Bar. erhalten.

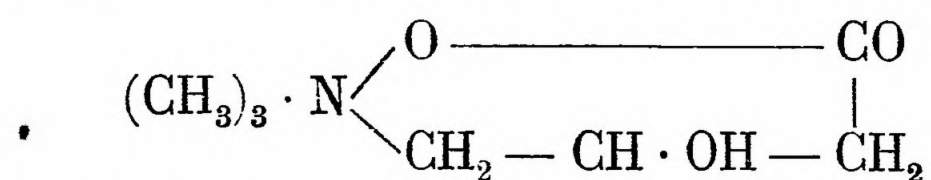
III. 0,1747 g Substanz lieferten 0,0709 g Au, als Au₂S₃ ausgeschieden.

IV. Aus dem mit Calciumcarbonat eingedampften Filtrat vom Goldsulfidniederschlag resultierten 0,2084 g AgCl.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	C ₇ H ₁₆ NO ₂ Cl ₄ Au:
C =	17,45 %	—	—	—	17,31 %
H =	2,92 %	—	—	—	3,32 %
N =	—	2,98 %	—	—	2,89 %
Au =	—	—	40,58 %	—	40,65 %
Cl =	—	—	—	29,48 %	29,23 %
O =	—	—	—	(6,59 %)	6,60 %

Die gefundenen Prozentzahlen stimmen am besten für die Formel C₇H₁₆NO₂Cl₄Au, welche sich von der Formel des Carnitinsgolddoppelsalzes durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Die aus dem Carnitin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstandene Verbindung muß folglich als ein Reduktionsprodukt des Carnitins angesehen werden.

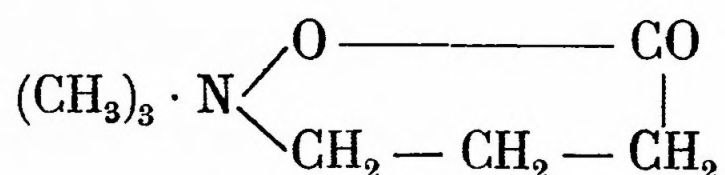
In einer früher publizierten Arbeit habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß dem Carnitin vielleicht die Formel



zukommt, wobei jedoch die Stellung des Hydroxyls auch eine andere sein könnte.¹⁾ Auf Grund der angeführten Formel wäre

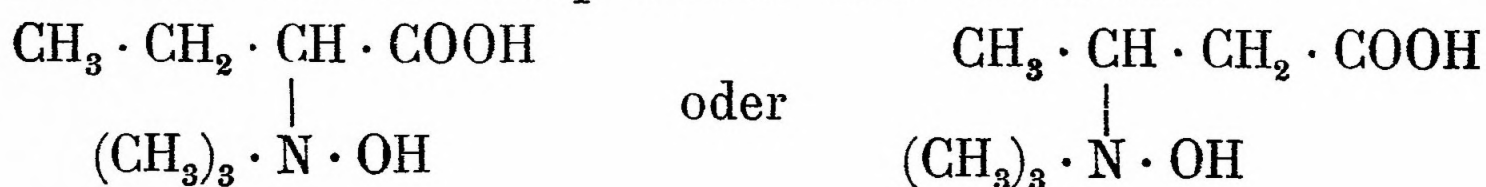
¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 372. Dasselbst ist aber gesagt, daß das Carnitin vielleicht ein Homologes des Betains sei. Im strengen Sinne des Wortes ist es dem natürlich nicht so. Der angeführten Formel nach ist das Carnitin ein γ -Trimethyloxybutyrobetain.

das Carnitin also ein γ -Trimethyloxybutyrobetain, bei dessen Reduktion mit Jodwasserstoffsäure man die Bildung des γ -Trimethylbutyrobetains



erwarten muß. Das genannte Betain ist bereits von Willstätter¹⁾ aus der γ -Aminobuttersäure durch Überführung derselben in die γ -Trimethylaminobuttersäure, deren jodwasserstoffsaures Salz bei Einwirkung von Silberoxyd das Betain lieferte, dargestellt worden, und sein Golddoppelsalz hat gerade ebenfalls die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Cl}_4\text{Au}$. Außer der freien Base beschreibt Willstätter noch das Chloroplatinat, vom Goldsalze aber findet man in seiner Arbeit nur die äußere Krystallform (aus heißem Wasser flache, lange, glänzende Nadeln) angegeben; infolgedessen war ein näherer Vergleich des Goldsalzes des γ -Trimethylbutyrobetains mit dem dargestellten Salze des reduzierten Carnitins nicht möglich.

Wenn durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Carnitin in der Tat das γ -Trimethylbutyrobetain entsteht, so wird eben dadurch bewiesen, daß im Carnitinmolekül die Kohlenstoffkette der Normalbuttersäure enthalten ist, und daß die Trimethylamingruppe am γ -Kohlenstoff der Säure steht. Außerdem muß in solchem Fall das Reduktionsprodukt des Carnitins optisch inaktiv sein, weil das γ -Trimethylbutyrobetain kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Würde die Trimethylamingruppe aber am α - oder am β -Kohlenstoff der Säure stehen, so müßte das Reduktionsprodukt des Carnitins



im Gegenteil, optisch aktiv sein. Es darf hier jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß im gegebenen Fall nur das positive und nicht das negative Resultat der optischen Prüfung von Bedeutung sein kann, weil beim Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure das anfangs optisch wirksame Reduktionsprodukt des Carnitins racemisiert werden konnte.

¹⁾ Berichte der Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXV, S. 617.

Zur Prüfung des optischen Verhaltens wurde zuerst das rohe Reduktionsprodukt genommen, unter der Kontrolle eines roten Kongopapiers mit Salzsäure sehr schwach angesäuert und polarisiert, wobei es sich erwies, daß die Substanz um einige Grad nach links dreht. Da dem Rohprodukt noch unangegriffenes Carnitin, dessen Chlorhydrat, wie bekannt, sehr stark linksdrehend ist, beigemischt sein konnte, so wurde dasselbe, um eine genauere optische Prüfung zu ermöglichen, zuerst durch Überführung in das Golddoppelsalz gereinigt. Der auf die übliche Weise aus dem Chlorhydrat des Rohproduktes erhaltene Goldniederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die erste Krystallfraktion schmolz bei 198—201°, also etwas niedriger als das vorige analysierte Präparat (201—203°).

0,2390 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0974 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$:
Au = 40,75%	40,65%

Die zweite aus der Mutterlauge erhaltene Krystallfraktion schmolz bei ca. 190°.

0,1845 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0759 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$:
Au = 41,13%	40,65%

Die beiden analysierten Krystallfraktionen wurden vereinigt und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die auf solche Weise erhaltenen 2,1250 g Substanz wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Goldsulfidniederschlag abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Das quantitativ gesammelte Filtrat wurde in vacuo über Schwefelsäure bei Gegenwart von festem Ätzkali stark eingeeengt und in einem graduierten Kölbchen genau bis 10,00 ccm aufgefüllt. Da aus 2,1250 g der Verbindung $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$ nach der Berechnung 0,7955 g Chlorhydrat $C_7H_{16}NO_2Cl$ resultieren, so mußte die Konzentration der dargestellten Lösung gleich 7,955 sein. Außerdem enthielt die Lösung natürlich noch einen Überschuß von freier Salzsäure, welche sich bei der Zersetzung des Chloraurats mit Schwefelwasserstoff gebildet hatte und vom Ätzkali ungebunden ge-

blieben war. In einem 100-mm-Rohr polarisiert, ergab die Lösung der Substanz nur eine sehr schwache Drehung der Polarisationssebene: $\alpha = -0,09^\circ$, woraus $[\alpha]_D = -1,13^\circ$ berechnet wird.

Man muß also annehmen, daß das erhaltene Reduktionsprodukt des Carnitins optisch inaktiv war, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß demselben sonst eine so geringe spezifische Drehung zukäme. Die beobachtete schwache Drehung könnte man aber dadurch erklären, daß dem gereinigten Produkt entweder noch etwas von unverändertem Carnitin¹⁾ oder, wenn das Reduktionsprodukt anfangs optisch aktiv gewesen war, ein geringer Rest von nicht racemisierter Substanz beigemischt war.

Die nach der zweiten Polarisation hinterbliebene Lösung wurde in vacuo über Schwefelsäure bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand in 95%igem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung gefällt. Der Platinniederschlag wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten der Lösung schied sich zuerst eine kleine Menge gelbliche, dem Ansehen nach pulverige Substanz aus, bald darauf aber schossen kleine Drusen orange-roter Täfelchen an. Die Krystalle wurden gesammelt, mit verdünntem und zuletzt mit starkem Alkohol gewaschen, zerrieben und bei 110° getrocknet.

0,2013 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0561 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6Pt$:
Pt = 27,87%	27,83%

Die Substanz zersetzte sich bei $212-213^\circ$, während nach Willstätter das Chloroplatinat des γ -Trimethylbutyrobetains

¹⁾ In einem noch nicht reinen Präparate des Carnitinchlorids habe ich früher (Diese Zeitschrift, Bd. L, S. 369) $[\alpha]_D = -24,1^\circ$ gefunden. Nimmt man an, daß das Chlorid des reduzierten Carnitins optisch inaktiv ist, so ist die Beimischung von 4% Carnitinchlorid genügend, um die einer spezifischen Drehung von $-1,1^\circ$ entsprechende optische Aktivität der Lösung hervorzurufen. So eine Beimischung von Carnitingoldchlorid ist in dem Chloraurat der reduzierten Base durch die Analyse nicht zu entdecken, da dieses Salz 40,65% Au enthält, während jenem Salz der Goldgehalt von 39,35% Au zukommt und die Mischung von beiden Salzen in dem angegebenen Verhältnis 40,60% Au enthalten muß.

bei 224—225° unter Zersetzung schmelzen soll. Infolgedessen, um in die Lage zu kommen, einen weiteren genauen Vergleich des reduzierten Carnitins mit dem γ -Trimethylbutyrobetain auszuführen, wurde das letztere synthetisch dargestellt.

Synthese des γ -Trimethylbutyrobetains.

Das γ -Trimethylbutyrobetain ist, wie schon erwähnt, zum erstenmal von Willstätter¹⁾ dargestellt worden, welcher sich dabei hauptsächlich eines von Griess²⁾ herstammenden Verfahrens bedient hat. Von mir wurde diese Verbindung ebenfalls nach dem Verfahren von Griess-Willstätter erhalten. 20 g der nach Gabriel³⁾ dargestellten γ -Aminobuttersäure (1 Mol.) wurden in einem Überschuß von konzentrierter Kalilauge (1 Tl. KOH : 2 Tl. H₂O) gelöst, die Lösung mit 90 g Methyljodid (mit etwas mehr als 3 Mol.) und danach mit Methylalkohol bis zum Verschwinden der Ölschicht versetzt. Beim Stehen des Gemisches in einem mit Steigrohr versehenen Kolben trat bald Erwärmung ein und endlich geriet die Flüssigkeit ins Sieden. Am anderen Tag reagierte die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch, sondern deutlich sauer. Infolgedessen wurde dieselbe mit konzentrierter Kalilauge wieder schwach alkalisch gemacht und dies so oft wiederholt, bis die alkalische Reaktion sogar nach weiterer Hinzufügung von Methyljodid nicht mehr verschwand. Nach Verlauf von 4 Tagen wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert, der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure gefällt. Der reichliche krystallinische Niederschlag, welcher das Perjodid des γ -Trimethylbutyrobetains darstellte, bestand aus kleinen schwarzbraunen, glänzenden Nadelchen. Er wurde am anderen Tag abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Bei der Destillation mit Wasserdampf verlor die Base das addierte Jod quantitativ, wonach eine schwachgefärbte Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes hinter-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Berichte der Deutsch. chem. Ges., Bd. VIII, S. 1406.

³⁾ Berichte der Deutsch. chem. Ges., Bd. XXIII, S. 1770.

blieb, aus welchem das freie Betain durch Hinzufügung von frischgefälltem Silberoxyd erhalten wurde. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, nochmals filtriert und auf dem Wasserbade verdampft. Der hinterbliebene Sirup reagierte stark alkalisch, roch deutlich nach Häringslake und bestand aus γ -Trimethylbutyrobetain resp. dessen kohlensaurem Salz.

Ein Teil der dargestellten Base wurde mit Salzsäure sehr schwach angesäuert und mit Goldchlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ein Teil der erhaltenen hellgelben Krystalle wurde bei 115° getrocknet und auf die Goldbestimmung verwandt. Das Chloraurat des γ -Trimethylbutyrobetains enthielt kein Krystallwasser und schmolz bei 182 bis 184° zu einer roten Flüssigkeit, aus welcher Gasbläschen entwichen.

0,5109 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,2090 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{16}NO_2Cl_4Au$:
Au = 40,91 %	40,65 %

Um das Chloroplatinat des γ -Trimethylbutyrobetains zu erhalten, wurde ein Teil der Base in 95%igem Alkohol gelöst (sie löste sich darin sehr leicht) und mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und zuerst mit verdünntem und danach mit starkem Alkohol gewaschen. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein Teil der erhaltenen orangeroten Krystalle zerrieben, bei 110° getrocknet und auf Platinbestimmung verwandt. Die Substanz schmolz bei 221 — 223° unter Zersetzung.

0,3590 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,1003 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2O_4Cl_6$ Pt:
Pt = 27,94 %	27,83 %

Über die Identität des reduzierten Carnitins mit dem γ -Trimethylbutyrobetain.

Die Identität des reduzierten Carnitins mit dem γ -Trimethylbutyrobetain wurde auf Grund der vergleichenden krystallo-

graphischen Untersuchung der Gold- und Platinsalze beider Körper festgestellt.¹⁾

Die Chloroaurate²⁾ beider Verbindungen stellten kurze in kleine Drusen gruppierte Nadelchen dar. Unter dem Mikroskop waren unregelmäßig gebildete, aus 4seitigen, schiefen dünnen Tafeln oder wetzsteinförmigen Krystallen bestehende Aggregate sichtbar. Die Auslöschungsrichtung war in den 4seitigen Tafeln der längeren Kante parallel; die Krystalle der Länge nach \perp . Bei der Krystallisation aus einem Tropfen heißen Wassers auf dem Objektglase schieden beide Präparate vollständig gleiche schmale und lange 6seitige oder schief abgeschnittene 4seitige dünne Tafeln aus, in welchen die Auslöschungsrichtung der längeren Kante parallel war, der Länge nach \perp (sehr selten traten Tafeln mit dem Auslöschungswinkel von ungefähr 35° auf).

Die aus verdünntem Alkohol auskrystallisierten Chloroplatinate³⁾ beider Verbindungen waren dem äußeren Ansehen nach einander sehr ähnlich und stellten in kleine Drusen gruppierte orangerote Tafeln dar. Der einzige Unterschied bestand darin, daß das Chloroplatinat der Willstätterschen Base eine etwas dunklere Farbe besaß, was durch die größere Dicke ihrer Krystalle genügend erklärt werden konnte. Unter dem Mikroskop aber hatten beide Präparate verschiedenes Aussehen. Das Chloroplatinat des reduzierten Carnitins stellte nämlich lange, schief abgeschnittene, 4seitige dünne Tafeln und Prismen mit einer schiefen Auslöschungsrichtung und mit meistens unebenen Kanten dar. Bei der Krystallisation aus einem Tropfen heißen Wassers auf dem Objektglase schieden sich schmale dünne Tafeln und sternförmig gruppierte Nadelchen aus, deren Auslöschungswinkel 20° ausmachte, wobei die Axe der kleineren

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung wurde von Herrn Professor Wl. Gulewitsch liebenswürdigerweise ausgeführt.

²⁾ Zur Vergleichung wurde das Chloroaurat des reduzierten Carnitins, welches nach der ersten Analyse dieses Salzes zurückgeblieben war, genommen (Seite 517).

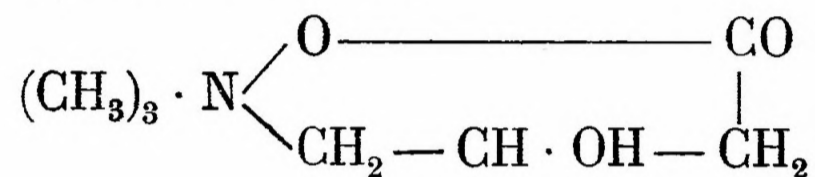
³⁾ Über die Darstellung des zur Vergleichung genommenen Platinsalzes des reduzierten Carnitins, s. S. 520).

Elastizität näher der längeren Kante lag. Die Krystalle des Chloroplatinates der Willstätterschen Base aber stellten unter dem Mikroskop 6seitige oder schief abgeschnittene 4seitige dünne Tafeln und Prismen dar, deren Kanten regelmäßiger als beim vorigen Präparat gebildet waren. Die Krystalle waren der Länge nach $+$, die Auslöschungsrichtung der längeren Kante parallel. Bei der Krystallisation aus einem Tropfen heißen Wassers auf dem Objektglase schieden sich meistens sehr dünne und breite schief abgeschnittene oder von der schmälere Seite abgerundete Tafeln ab, welche im parallelen polarisierten Lichte meistens sehr niedrige Interferenzfarben zeigten; die Auslöschungsrichtung war der längeren Kante parallel; die Krystalle der Länge nach $+$. Im konvergenten polarisierten Lichte war der Austritt der ersten Mittellinie deutlich sichtbar; die Ebene der optischen Axen war zur längeren Kante des Krystalls senkrecht; der optische Charakter $+$.

Da die Chloroaurate beider Verbindungen ihren krystallographischen Eigenschaften nach sich als identisch erwiesen hatten, die Zusammenstellung der krystallographischen Eigenschaften der Chloroplatinate aber die Vermutung wahrscheinlich machte, daß beide Chloroplatinate krystallographisch identisch waren, indem die Krystalle des Chloroplatinates der Willstätterschen Substanz auf dem Pinakoide, diejenigen aber des Chloroplatinates des reduzierten Carnitins auf dem Prisma lagen, so wurde versucht, die Krystalle des einen Chloroplatinates in diejenigen des anderen durch Krystallisation bei verschiedenen Bedingungen überzuführen. Tatsächlich gelang es bei langsamerer Krystallisation des Chloroplatinates der Willstätterschen Base aus einigen Tropfen heißen Wassers auf dem Objektglase mehrmals ebensolche schief abgeschnittene 4-kantige kleine Prismen wie diejenigen, welche sich aus den Lösungen des Chloroplatinates des reduzierten Carnitins ausschieden, erhalten; der Auslöschungswinkel dieser Prismen betrug $20\text{--}22^\circ$, wobei die Axe der kleineren Elastizität ebenfalls der längeren Kante des Krystalls näher lag. Für die Identität beider Chloroplatinate sprach endlich noch der Umstand, daß die mikroskopischen Kryställchen des Chloroplatinates des re-

duzierten Carnitins sich in einer gesättigten Lösung des Chloroplatinates der Willstätterschen Base nicht lösten.

Die soeben angeführten Resultate der krystallographischen Untersuchung zeigen also, daß das Reduktionsprodukt, welches beim Erhitzen des Carnitins mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird, mit dem γ -Trimethylbutyrobetain identisch ist,¹⁾ woraus man weiter den Schluß ziehen muß, daß das Carnitin ein γ -Trimethyloxybutyrobetain darstellt. Es fehlen bis jetzt nur noch Tatsachen, auf Grund welcher man die Lage der Hydroxylgruppe im Carnitinmolekül genau feststellen könnte. Als die wahrscheinlichste könnte vielleicht die β -Stellung dieser Gruppe angesehen werden, weil nämlich die β -Oxybuttersäure im tierischen Organismus aufgefunden ist, wobei dem Carnitin, wie schon erwähnt, die Formel



zukommen würde.

Zum Schluß ergreife ich die angenehme Gelegenheit, Herrn Professor Wl. Gulewitsch, welcher mir bei der Ausführung dieser Arbeit mit Rat und Tat stets behilflich gewesen ist, auch an dieser Stelle bestens zu danken.

¹⁾ Durch die bei der Bestimmung der Schmelzpunkte der Chloroplatinate und Chloroaurate gefundenen Resultate kann dieser Schluß nicht zweifelhaft gemacht werden, da die Schmelz- oder richtiger die Zersetzungspunkte der Chloroaurate und Chloroplatinate einiger Basen, wie schon von mehreren Verfassern angegeben, durch verschiedene äußere Bedingungen bisweilen sehr stark geändert werden können.