

Über das Vorkommen des Trimethylaminoxys bei Cephalopoden.

Von

M. Henze.

(Aus der chemisch-physiologischen Abteilung der zoologischen Station zu Neapel.)
(Der Redaktion zugegangen am 2. Mai 1914.)

Gelegentlich der Mitteilung¹⁾ über den Nachweis des Betains unter den Muskelextraktivstoffen der Cephalopoden wurden einige stickstoffhaltige Substanzen erwähnt, die als Pikrate isoliert worden waren.

Bei der neuerdings wieder aufgenommenen Untersuchung gelang es, eine dieser Verbindungen als Trimethylaminoxyd zu charakterisieren. Das Trimethylaminoxyd bildet einen nicht unbeträchtlichen Teil der stickstoffhaltigen Extraktivstoffe, ohne jedoch an die Mengen von Betain und Taurin heranzukommen, die mit ihm vergesellschaftet sind. Die Verbindung ist bereits früher einmal von Suwa²⁾ aus den Muskeln eines Haies (*Acanthias vulgaris*) isoliert worden, sodaß ihr allgemeinere physiologische Bedeutung zukommen dürfte. Betont sei noch, daß das Trimethylaminoxyd in völlig frischen Muskeln gefunden wurde, also nicht etwa sekundär gebildet worden ist.

Die Isolierung des Trimethylaminoxys gelingt am schnellsten auf folgende Weise. Die eiweißfreien, nur Salzsäure enthaltenden wässerigen Muskelextrakte werden am besten im Vakuum zum dicken Sirup eingeengt und mit Alkohol extrahiert. Der Extrakt wird nochmals verdampft und der Rückstand wiederum mit 96%igem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise werden soweit als möglich die anorganischen Salze sowie

¹⁾ M. Henze, Über das Vorkommen des Betains bei Cephalopoden. Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 253.

²⁾ A. Suwa, Untersuchungen über die Organextrakte der Selachier. Pflügers Arch., Bd. 128, S. 421 und *ibid.* Bd. 129, S. 231.

das Taurin und Betainchlorhydrat entfernt. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der restierende und mit Wasser aufgenommene Sirup, den man eventuell einer Reinigung mit Tierkohle unterwirft, mit einer wässerigen Natriumpikratlösung versetzt. Die Verdünnung hierbei soll so stark sein, daß in der Wärme keine Fällung erfolgt, vor allem aber beim Abkühlen keine Trübung durch andere ölig ausfallende Pikrate eintritt. Nach etwa 24 stündigem Stehen hat sich dann ein schön krystallisierendes Pikrat ausgeschieden, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht zu reinigen ist. Die Mutterlaugen enthalten neben etwas Betainpikrat ein Gemenge anderer Pikrate, deren Trennung nicht ganz einfach ist. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man daraus das schon früher erwähnte Pikrat vom Fp. 215—220° (Zersetzungsp. 225°). Es hat argininähnliche Eigenschaften, ohne damit identisch zu sein. Das dann noch restierende Pikrat scheidet sich immer nur als dünnflüssiges Öl ab.

Das Trimethylaminoxidpikrat krystallisiert in langen gelben Nadeln, die zwischen 198—202° schmelzen.

Aus dem Pikrat wurde in bekannter Weise das Chlorid dargestellt, das aus Wasser in schönen großen luftbeständigen Krystallen anschießt, die wasserfrei sind und sich bei 217 bis 220° (Suwa 205—210°) zersetzen, aber sich vorher etwas bräunen.

0,1426 g Substanz lieferten 0,1828 g AgCl.

Das Filtrat des AgCl (das Cl wurde mit AgSO_4 gefällt) verbrauchte nach der Kjeldahl-Veraschung 12,70 n/10-HCl.

Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot \text{HCl}$: Cl = 3,18% N = 12,6%

Gefunden: Cl = 3,17% N = 12,47%

Das aus dem Chlorid dargestellte Platinat krystallisiert aus Wasser in tiefgelben rhomboedrischen Krystallen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die sie bereits im Exsikkator verlieren. Die Verbindung zersetzt sich bei 245—247°.

0,1604 g Substanz gaben 0,0588 g Pt.

Berechnet für $((\text{CH}_3)_3\text{NO}) \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$: Pt = 34,8%

Gefunden: Pt = 34,79%

Ferner wurde noch das Chloraurat analysiert, welches aus Wasser gut krystallisiert und sich erst über 250° zersetzt.

0,2174 g Substanz (getrocknet bei 110°) gaben 0,1024 g Au.

0,2004 „ „ („ „ 110°) verbrauchten nach Kjeldahl
4,90 ccm n_{10} -HCl.

Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{NOH} \cdot \text{AuCl}_4$: Au = 47,5% N = 3,4%

Gefunden: Au = 47,1% N = 3,42%

Als weiterer Beweis für die Konstitution der vorliegenden Verbindung sei dessen leichte Überführbarkeit in Trimethylamin angeführt. Ein Teil des salzsauren Salzes wurde mit Zinkstaub in alkalischer Lösung reduziert. Beim Abdestillieren geht, schon am Geruch kenntlich, Trimethylamin über, das als Platinsalz charakterisiert wurde. Von dem in Alkohol sehr schwer löslichen Platinat gaben bei der Analyse:

0,2016 g = 0,0752 g Pt.

Berechnet für $((\text{CH}_3)_3\text{NO})_2\text{PtCl}_6$: Pt = 37,28%

Gefunden: Pt = 37,30%

