

19. O. Bocklisch: Ueber Fäulnissbasen (Ptomaine) aus Fischen.

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

In seiner Abhandlung »Ueber Ptomaine«¹⁾ beschreibt Brieger unter Anderem auch eine Reihe von Basen, welche er aus gefaultem Seedorsch isolirte; nämlich das Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, Aethylendiamin, Muscarin und das Gadinin, $C_7H_{16}NO_2$. Die Bedeutung dieser Befunde für die Pathologie und forensische Chemie lässt es wünschenswerth erscheinen, weiterhin zu ermitteln, ob auch andere Fischgattungen bei der Fäulniss die gleichen oder gar differente basische Produkte liefern. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Brieger habe ich diese Untersuchungen übernommen. Ich begann zunächst Süßwasserfische und zwar Barsche zu verarbeiten.

15 kg frischer Barsche wurden zerkleinert und bei Zimmer-temperatur der Fäulniss überlassen. Nach sechs Tagen wurde der alkalisch reagirende Fäulnissbrei mit Wasser verrührt, Salzsäure zugesetzt bis zur schwach sauren Reaktion und einmal aufgekocht. Sobald die dünnflüssige Masse warm wurde, trat eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung auf, in der Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Es wurde filtrirt und das Filtrat, das stets schwach sauer gehalten wurde, alsdann zur Syrupconsistenz eingedampft. Den Rückstand nahm ich mit Alkohol auf, filtrirte vom Unlöslichen ab und fällte das Filtrat mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Vom zum Theil harzig ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen vom Alkohol befreit und Quecksilberniederschlag sowie Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat des zerlegten Quecksilberniederschlags wurde zum Syrup eingedampft und derselbe mit absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid einen ziemlich reichlichen voluminösen Niederschlag, der getrocknet und mit heissem Wasser ausgezogen wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser schwer löslich. Die wiederholt umkrystallisirte Platindoppelverbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt	37.81	37.71	37.66	—	—	pCt.
N	—	—	—	5.48	—	»
C	—	—	—	—	12.10	»
H	—	—	—	—	3.89	»

¹⁾ Verlag von Aug. Hirschwald. Berlin 1885.

Diese Zusammensetzung kommt der Trimethylaminplatinverbindung sehr nahe, ist jedoch mit derselben wegen obiger Eigenschaft des Platinsalzes und des noch zu erörternden anderweitigen Verhaltens nicht identisch.

Der Rest des Platinsalzes, welches mir noch von der Analyse verblieb, wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das salzsaure Salz der Base daraus dargestellt. Dasselbe stellt lange farblose Nadeln dar, welche an der Luft nicht zerfließen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol.

Versetzt man die wässrige, nicht allzu konzentrierte Lösung mit Platinchloridlösung, so fallen nach einiger Zeit wieder schöne lange orangerothe Nadeln der Platindoppelverbindung aus. Mit Goldchlorid giebt das salzsaure Salz ein sehr leicht lösliches Doppelsalz. Phosphorwolframsäure und Phosphorantimonsäure geben weisse Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Phosphormolybdänsäure erzeugt ein weisses Präcipitat. Charakteristisch ist das Pikrat der Base, welches in schönen gelben Blättchen ausfällt und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Base ist ein starkes Gift von Muscarin ähnlicher Wirkung und ist wahrscheinlich identisch mit einem Ptomain, das Prof. Brieger aus faulenden Leichentheilen gewonnen hat.

In der Mutterlauge jenes Körpers fand sich noch ein Gemenge von verschiedenen Platinsalzen, die sich trotz aller Sorgfalt durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen liessen. Deshalb wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das eingedampfte Filtrat mit Goldchlorid versetzt. Der Niederschlag wurde mehrmals umkrystallisirt und erwies sich derselbe bei der Analyse als die Gold-doppelverbindung des Neuridins:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$
Au	50.72	50.23	—	50.38 pCt.
C	—	—	7.63	7.67 »
H	—	—	2.08	2.04 »

Das Golddoppelsalz des Neuridins, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist im kalten Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung in hellgelben, büschelförmig vereinigten kurzen Nadeln. Da die Mutterlauge des Neuridins beim weiteren Eindampfen ein schlecht krystallisirendes Goldsalz ausfallen liess, so zerlegte ich dieselbe wiederum mit Schwefelwasserstoff, dampfte ein und nahm den Syrup mehrmals mit absolutem Alkohol auf. Das in Alkohol unlösliche salzsaure Salz krystallisirte in Nadeln und gab mit Platinchlorid eine in heissen Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger leicht lösliche Doppelverbindung. Dieselbe

krystallisirte in orangegelben Blättchen und gab nachstehende Zahlen:

	Gefunden					Berechnet für [(CH ₃) ₂ NH.HCl] ₂ PtCl ₄
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Pt	39.32	39.31	39.34	—	—	39.36 pCt.
N	—	—	—	5.63	—	5.56 »
C	—	—	—	—	9.76	9.54 »
H	—	—	—	—	3.18	3.18 »

Auch das Verhalten der salzsauren Base gegenüber den Alkaloidreagentien bewies die Identität des vorliegenden Ptomaïns mit dem Dimethylamin.

Die nach Entfernung des Dimethylaminplatinchlorür restirenden Laugen enthielten noch ein Gemenge verschiedener Körper, allerdings in nur sehr geringer Menge. Beim Stehen der wässerigen Lösung unter dem Exsiccator schieden sich nach längerer Zeit unter Anderen orangerothe glänzende Octaëder aus. Dieselben wurden einzeln aus der Lauge herausgesucht und nochmals umkrystallisirt. Die Krystalle verwitterten beim Stehen über Schwefelsäure. Die pulverisirte über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor beim Erhitzen auf 100—110° kein Wasser und ergab einen Platingehalt von 37.58 pCt., berechnet für Trimethylamin 37.28 pCt.

Die nunmehr vom Platin befreite Lauge zeigte noch exquisite giftige Wirkung, doch gelang es mir nicht das giftige Princip zu fassen. Der Quecksilberniederschlag enthielt somit eine Reihe basischer Produkte, während hingegen aus dem Filtrate desselben keine Base darstellbar war.

Wenn auch diese Untersuchungen nicht völlig erschöpfend sind, so geht daraus doch hervor, dass die Fäulniss des Süßwasserfisches, des Barsches, grösstentheils andere basische Produkte setzt als die des Seedorsches, denn mit Ausnahme von Neuridin finden sich weder das kaum zu übersehende Aethylendiamin noch Muscarin, noch Gadinin darin vor. Ausdrücklich möchte ich hervorheben, dass die Fäulniss des Barsches unter ganz denselben äusseren Bedingungen und während derselben Zeitdauer wie die des Seedorsches vor sich ging. Beschränkt man die Zeitdauer der Fäulniss, so erhält man ganz erheblich geringere Mengen von basischen Produkten, dehnt man dieselbe zu lange aus, so verschwinden die Ptomaïne ganz und gar und man findet nur noch Salmiak wie Brieger schon früher angab. So habe ich z. B. 5 kg frische Barben drei Tage der Fäulniss bei Zimmertemperatur überlassen und daraus nach dem obigen Verfahren aus dem Quecksilberchloridniederschlage eine geringe Menge eines giftigen Extraktes erhalten, der aber zur weiteren Verarbeitung auf Basen nicht genügte.

Ich beabsichtige obige Versuche nochmals zu wiederholen und die Untersuchung auch auf andere Fischarten und zwar sowohl auf Süßwasserfische als auf Seefische auszudehnen.

Schliesslich sage ich Herrn Prof. Dr. Brieger, der mich bei Ausführung dieser Arbeit auf das Liebenswertigste unterstützte und mir das Material bereitwilligst zur Verfügung stellte, meinen besten Dank.

20. S. Haller: Ueber Pseudocumidin.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1884 von Hrn. Liebermann.]
(Eingegangen am 16. Januar.)

Für ein aus der Fabrik der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation stammendes, krystallisiertes Cumidin¹⁾ hatten schon A. W. Hofmann²⁾ und dann Liebermann und v. Kostanecki³⁾ angenommen, dass es mit Schaper's Pseudocumidin⁴⁾ identisch sei und die Stellung der Substituenten $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4 : 5$ besitze. Da aber einerseits das fabrikmässig dargestellte Cumidin technisch nicht aus Pseudocumol, sondern aus den Dimethylxylydinen gewonnen wird, und da andererseits sich durch die Arbeiten von Liebermann und Kostanecki⁵⁾ für die Constitution der Azofarbstoffe wichtige Folgerungen an diestellungsfrage des aus dem technischen Cumidin entstehenden Cumenols knüpften, so hatte mich Hr. Professor Liebermann veranlasst, der Sicherheit wegen die Constitution der technischen Base von Neuem und zwar zunächst durch Zurückführung derselben in den ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu untersuchen.

Als ich zu dem Behufe Diazocumidinsulfat mit Alkohol behandelte, hatte ich indess nicht das erhoffte Pseudocumol, sondern indem die Reaktion einen anderen Verlauf nahm, den Aether des Pseudocumenols⁶⁾ erhalten. Dieselbe Thatsache ist gleichzeitig auch von

¹⁾ Für die freundliche Ueberlassung grösserer Mengen dieses Cumidins bin ich Hrn. Dr. C. A. Martius zu besonderem Danke verpflichtet. L.

²⁾ Diese Berichte XV, 2895.

³⁾ Diese Berichte XVII, 882.

⁴⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 13.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 885.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 1887.