

380. O. Bocklisch: Ueber Fäulnissbasen (Ptomaine) aus Fischen. II.

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

(Eingegangen am 14. Juli.)

Bisher wurden die basischen Producte der Fäulniss vom Seedorf¹⁾ und vom Barsch²⁾ genauer untersucht, wobei sich zeigte, dass beide von einander ganz verschiedene basische Körper lieferten. Unter den übrigen Fischgattungen, deren basische Fäulnissproducte zu ermitteln weiterhin von praktischem Interesse war, musste nun zunächst der Haring, als ein weit verbreitetes Nahrungsmittel, das schon wiederholt im verdorbenen Zustande zu Vergiftungsfällen Anlass gab, Berücksichtigung finden. Bevor ich jedoch die basischen Producte, welche aus der totalen Zersetzung des Härings resultirten, untersuchte, war ein Ueberblick zu gewinnen über jene Basen, welche in den zum Genuss präparirten Häringen aufgestapelt sind, und die naturgemäss in der Häringslake sich vorfinden mussten. Ueber die basischen Producte der Häringslake liegen bereits Angaben von Winkler (Ann. 93, 321) und Wertheim (Jahresber. 1851, 480), die das Trimethylamin, und von Tollens (Zeitschr. f. Chem. 1866, 516), welcher noch Methylamin darin nachwies. Die eben citirten Autoren unterwarfen die Lake behufs Gewinnung jener Körper der Destillation mit Alkalien, und es war von vorne herein nicht abzusehen, ob diese Amine nicht aus complex zusammengesetzten Basen abgespalten waren. Demzufolge war eine nochmalige Untersuchung der Lake auch auf anderem Wege nothwendig.

Etwa 30 Liter Häringslake wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Abscheidung der Eiweissstoffe aufgeköcht und filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft, mehrmals von der ausgeschiedenen Menge Kochsalz abgesaugt, und der eingedickte Syrup endlich einige Male mit Alkohol aufgenommen, bis nur noch wenig im Alkohol unlöslicher Rückstand hinterblieb. Das alkoholische Filtrat wurde nun mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt und vom harzig ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt. Sowohl der Quecksilberchloridniederschlag als auch das Filtrat wurden nun gesondert verarbeitet.

A. Quecksilberchloridniederschlag.

Derselbe wurde mit Wasser ausgeköcht, das gewonnene Filtrat mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft. Behufs weiterer Reinigung nahm ich den braungefärbten Syrup mit Alkohol auf und

¹⁾ Brieger: Ueber Ptomaine. Verlag von Aug. Hirschwald, Berlin 1885.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 86.

fällte nochmals mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Wurde der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und filtrirt, so schied sich beim Erkalten der Lösung ein schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahezu ungefärbt war. Die daraus dargestellte Platindoppelverbindung krystallisirte in den für das Cholinplatinat charakteristischen orangerothen über einander geschobenen Tafeln.

	Gefunden			Berechnet für (C ₅ H ₁₄ NOCl) ₂ PtCl ₄
	I.	II.	III.	
Pt	31.84	31.86	—	31.87 pCt.
C	—	—	19.25	19.41 »
H	—	—	4.86	4.53 »

Die Mutterlauge des Cholinquecksilberdoppelsalzes wurde nach der Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt. Der getrocknete Niederschlag löste sich sehr leicht in heissem Wasser und beim Erkalten der Lösung schieden sich grosse, orangerothe Octaeder aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren für die Platindoppelverbindung des Trimethylamins übereinstimmende Werthe lieferten:

Pt	Gefunden	Berechnet für [(CH ₃) ₃ NHCl] ₂ PtCl ₄
		37.16

Bei weiterer Concentration setzte die Mutterlauge in geringer Menge Nadelchen ab. Eine Platinbestimmung gab Zahlen, die annähernd mit den für das Dimethylaminplatinat berechneten übereinstimmten.

Da die zurückgebliebene Lauge äusserst leicht löslich war und nur schwierig krystallisirte, unterwarf ich sie sammt dem alkoholischen Platinchloridfiltrat nach dem Ausfällen des Platins durch Schwefelwasserstoff der Destillation mit Natronlauge. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat wurde eingedampft, mehrmals mit absolutem Alkohol extrahirt und jetzt liess die wässrige Lösung auf Zusatz von Platinchlorid Blättchen ausfallen, deren Platinbestimmung feststellte, dass hier die Doppelverbindung des Methylamins vorlag.

Pt	Gefunden	Berechnet für [CH ₃ NH ₂ · HCl] ₂ PtCl ₄
		41.91

B. Quecksilberchloridfiltrat.

Dasselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eingedampft und da darin eine Ammoniumbase, welche durch Quecksilberchlorid unzweifelhaft ausgefällt werden musste, nicht vorhanden sein konnte,

mit Natronlauge destillirt. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat enthielt neben Methylamin geringe Mengen Trimethylamin und Dimethylamin. Das Platinsalz des letzteren, orangegelbe Prismen, gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$
Pt	39.08	39.36 pCt.

Unter den in der Häringslake gefundenen basischen Körpern war das Cholin in weitaus überwiegender Menge vorhanden, denn aus obigen 30 L erhielt ich ungefähr 10 g des salzsauren Salzes. Nachdem nunmehr festgestellt worden, dass im unzersetzten Häring neben Cholin, Trimethylamin, Dimethylamin und Methylamin vorkommen, waren somit andere Basen, welche sich neben den erwähnten unter den Zersetzungsproducten der Häringe vorfinden als Erzeugnisse der Fäulnisbakterien aufzufassen.

30 Pfund frische, ungesalzene Häringe wurden vom 26. März bis 7. April, also 12 Tage, der Fäulnis überlassen. Der alkalisch reagirende Fäulnisbrei wurde mit Salzsäure angesäuert, mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt, aufgekocht und filtrirt. Das eingedampfte Filtrat wurde mehrmals mit Alkohol erschöpft und dann die alkoholische Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt.

A. Quecksilberchloridniederschlag.

Die Verarbeitung desselben geschah wie bei dem der Häringslake. Auch hier erhielt ich ein in Wasser schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz, welches in das salzsaure Salz übergeführt mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz lieferte. Die Analyse des Platinsalzes liess folgende Werthe ermitteln:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$
	I.	II.	III.	
Pt	38.04	38.25	—	38.29 pCt.
C	--	—	11.58	11.60 »
H	—	—	3.45	3.48 »

Denselben Körper isolirte Brieger¹⁾ aus den Producten bei der Leichenfäulnis und er legte ihm den Namen »Cadaverin« bei. Das Platinsalz krystallisirte in vierseitigen, an einem Ende zugespitzten Prismen, denen die kurzen, rhombischen Formen, welche Brieger erhielt, beigesellt waren. Die Platinbestimmung II rührte ausschliesslich von den zugespitzten Prismen her und dürften diese daher einen

¹⁾ Weitere Untersuchungen über Ptomaine. Berlin 1885. Verlag von Aug. Hirschwald.

höheren Grad von Reinheit besitzen. Das salzsaure Cadaverin bildet farblose, hygroskopische Nadeln und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Mit Goldchlorid giebt es ein leicht lösliches Doppelsalz, welches in langen, gelben Prismen krystallisirt. Ferner tritt es noch mit folgenden Alkaloïdreagentien in Reaction:

1. Phosphorwolframsäure: weisser Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich.
2. Phosphormolybdänsäure: gelber Niederschlag.
3. Kaliumwismuthjodid: rothbraune Nadeln.
4. Jodjodkalium,
5. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure, } braune Krystallnadeln.
6. Pikrinsäure: gelbe Nadeln
7. Mit Kaliumferricyanid für sich und
8. mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid tritt schwache Blaufärbung auf.

Eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit einer Lösung des Cadaverinchlorhydrats eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, welche leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich ist und der Zusammensetzung



entspricht.

	Gefunden	Berechnet
Hg	63.56	63.49 pCt.

Beim Erhitzen des Cadaverinchlorhydrats mit Natronlauge, Natroukalk und Barythydrat destillirt die freie Base unzersetzt. Sie besitzt einen coniinähnlichen Geruch und ist ungiftig.

Nach dem Cadaverinplatinat krystallisirte aus der Mutterlauge ein Platinsalz in Form von goldgelben, sechsseitigen Blättchen. Da eine vollständige Trennung derselben von anhaftendem Cadaverinplatinat durch Umkrystallisation aus Wasser nur äusserst schwierig war, führte ich sie in das schwerer lösliche Golddoppelsalz über. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4 H_{12} N_2 \cdot 2 H Au Cl_4$
Au	51.47	—	51.30 pCt.
C	—	—	6.25 >
H	—	2.07	1.82 >

Das Goldsalz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es beim längeren Stehen über concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° verliert. Das salzsaure Salz bildet lange, farblose Nadeln, welche an feuchter Luft sich nicht verändern. Es ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Mit den Alkaloïdreagentien geht es folgende Reactionen ein:

1. Phosphorwolframsäure: weisse Fällung.
2. Phosphormolybdänsäure: gelber, amorpher Niederschlag.
3. Kaliumquecksilberjodid: amorpher Niederschlag, der bald zu Nadeln erstarrt.
4. Kaliumcadmiumjodid: idem.
5. Jodjodkalium: } brauner, krystallinischer
6. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure: } Niederschlag.
7. Pikrinsäure: schwer lösliche Nadeln.

Auch dieser Körper wurde von Brieger bei der Leichenfäulniss gefunden und von ihm »Putrescin« benannt. Da die Base nach der Einwirkung von salpetriger Säure die Liebermann'sche Nitroso-reaction giebt, so hält Brieger das Putrescin für ein dimethylirtes Aethylendiamin.

In der Mutterlauge der in Wasser schwer löslichen Quecksilberdoppelverbindungen wurden noch Trimethylamin und etwas Methylamin als darin befindlich erkannt.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HClAuCl}_3$
Au	49.92	49.37 pCt.

B. Quecksilberchloridfiltrat.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, eingedampft und mit Natronlauge destillirt. Das über Salzsäure aufgefangene Destillat wurde nach dem Eindampfen zur Trennung vom Salmiak wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen. Mit Goldchlorid gab die wässrige Lösung der Chlorhydrate eine reichliche Fällung. Die Golddoppelverbindung erwies sich bei der Analyse als diejenige des Trimethylamins.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(\text{CH}_3)_3\text{NHClAuCl}_3$
Au	49.49	—	49.37 pCt.
C	—	8.93	9.02 »
H	—	2.61	2.50 »

Die Mutterlauge krystallisirte nur schwierig, weshalb sie durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft wurde. Auf Zusatz von Platinchlorid fielen Blättchen aus, die nach wiederholter Umkrystallisation mehrfach übereinandergeschichtet, die Form von Wäzchen zeigten.

Die Analyse lieferte nachstehende, für das Methylaminplatinat übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$[\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$
Pt	41.63	—	41.68 pCt.
C	—	4.92	5.05 »
H	—	2.63	2.52 »

Das salzsaure Salz entwickelte auf Zusatz von Aetzkalkalien ein alkalisch reagirendes Gas mit ammoniakalischem Geruche.

Endlich erhielt ich aus dem Destillate noch ein leichtlösliches Platinsalz, welches in grossen, dünnen Tafeln krystallisirte und höchstwahrscheinlich das von Brieger gefundene Gadinin ist.

	Gefunden	Ber. für $[C_7H_{18}NO_2]_2 \cdot PtCl_4$
Pt	28.05	28.0 pCt.

Sämmtliche hier isolirten basischen Körper sind ungiftig. Cadaverin und Putrescin begegneten mir schon unter den Fäulnisproducten des Barsches. Allerdings gelang es mir damals nicht, dieselbe zu identificiren aus Mangel an Material. Uebrigens ist es sehr schwer, das Cadaverin durch Umkrystallisation der Platinverbindung reinigen zu wollen, da hartnäckig eine fremde Substanz anhaftet, welche den Platingehalt zu niedrig, den Kohlenstoffgehalt dagegen stets zu hoch finden lässt, wie es mir bei der Analyse der basischen Producte des Barsches erging. Besser gelingt die Reinigung mittelst der Quecksilberdoppelverbindung. Das in Blättchen krystallisirende Putrescinplatinat kann nicht mit demjenigen des Dimethylamins verwechselt werden, wenn man sich die freie Base darstellt, welche bei ca. 135° siedet und rasch Kohlensäure aus der Luft absorhirt. Beide Körper, Cadaverin und Putrescin, finden sich stets gemeinschaftlich bei den bisher untersuchten Fäulnisproducten vor. Doch ist ihr Mengenverhältniss ein verschiedenes, je nach der Dauer der Fäulnis. Das Cadaverin tritt zuerst auf, und in dem Maasse als dieses verschwindet, erscheint an dessen Stelle Putrescin. Ob beide in einem innigen Zusammenhange stehen, kann jetzt noch nicht erörtert werden. Ich hoffe jedoch, wenn mehr Substanz zur Verfügung steht, mich mit beiden interessanten Körpern eingehender zu beschäftigen, zumal der Wasserstoffgehalt des Cadaverins noch nicht endgültig feststeht.

Beachtenswerth bei der Fäulnis der Häringe ist das reichliche Auftreten von Trimethylamin und Methylamin, welches bei keiner anderen bisher untersuchten Fischgattung wahrgenommen werden konnte. Es scheinen beide Körper aus dem Häringe sehr leicht abgespalten zu werden, da sie sich bereits in der Häringslake, welche die basischen Producte aus den allerersten Stadien der Umsetzung einschliesst, vorfinden. Interessant ist ferner die hier ermittelte Thatsache, dass neben den flüchtigen Alkylaminen noch andere höher zusammengesetzte, flüchtige, sauerstoffhaltige Basen, wie das Gadinin unter den Ptomainen der Seefische sich finden. Soweit bis jetzt sich übersehen lässt, ist das Gadinin ein Product der späteren Phasen der Fäulnis und dürfte die weitere Ausdehnung des Fäulnisprocesses eine grössere Ausbeute zur Folge haben.