

228. S. Gabriel und W. Aschan: Ueber die Natur eines Productes der Eiweissfäulniss.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Producte der Eiweissfäulniss haben E. und H. Salkowski¹⁾ eine basische Substanz von der Formel $C_5H_{11}NO_2$ beschrieben, welche bei der Fäulniss von Fibrin und von Fleisch erhalten worden ist. Die Formel der Substanz ist aus den Analysen sowohl der freien Base wie denjenigen zweier Salze: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$ und $C_5H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$ abgeleitet worden.

Der Körper hat also die Zusammensetzung einer Amidovaleriansäure $C_4H_8(NH_2)CO_2H$, doch wies bereits H. Salkowski²⁾ darauf hin, dass die Verbindung sich von sämmtlichen damals bekannten Amidovaleriansäuren unterschied.

Vergleicht man sie aber mit der später von C. Schotten³⁾ aus dem Benzoylpiperidin gewonnenen und von S. Gabriel⁴⁾ auf synthetischem Wege erhaltenen δ -Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) $NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CO_2H$, so ergibt sich auf den ersten Blick eine überraschende Uebereinstimmung. Die Substanzen verschiedener Herkunft lösen sich leicht in Wasser, nicht oder schwer in Alkohol, garricht in Aether; der Schmelzpunkt wird zu ca. 156° (E. u. H. S.) resp. zu $157 - 158^{\circ}$ (Sch.) resp. zu $154 - 156^{\circ}$ (G.) angegeben. Der spermaähnliche Geruch des Fäulnissproductes, welcher der auf anderen Wegen bereiteten Säure fehlt, dürfte durch Spuren einer schwer zu entfernenden Verunreinigung verursacht sein. Die Substanzen verschiedener Herkunft haben sich als ungiftig erwiesen.

Die Auffassung des Fäulnissproductes $C_5H_{11}NO_2$ als Amidosäure schien nach E. und H. Salkowski in einem gewissen Widerspruche zu stehen mit der Beobachtung, dass es zwar Silberoxyd aber nicht Kupferoxyd löst und weder mit einer Lösung von Kupferacetat noch mit ammoniakalischer Silberlösung eine Fällung bezw. blaue Färbung giebt. Wir haben uns nun durch einen Versuch überzeugt, dass synthetische δ -Amidovaleriansäure auch im Verhalten gegen Silber- und Kupferoxyd, Kupferacetat⁵⁾ und ammoniakalisches Silbernitrat mit der Fäulnissbase $C_5H_{11}NO_2$ durchaus übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1191.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2545; XXI, 2238.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1767.

⁵⁾ Vergl. Schotten, 21, 2240.

Um einen sichereren Anhalt für die Identität zu gewinnen, haben wir aus der synthetischen δ -Amidovaleriansäure das Goldsalz dargestellt, um es mit dem von den HHrn. Salkowski bereiteten zu vergleichen.

Die für diesen Versuch nöthige Menge salzsaurer Amidosäure wurde unter geringer Abänderung der früher angegebenen Mengenverhältnisse gewonnen und zwar wie folgt:

Darstellung des γ -Phtalimidopropylmalonesters bezw. der salzsauren δ -Amidovaleriansäure. 3 g Natrium werden in 30 ccm Alkohol gelöst, der entstandene Brei mit 21 g Malonester versetzt und zu der klar gewordenen Flüssigkeit 30 g γ -Brompropylphtalimid gegeben. Das Ganze wird nun 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann in Wasser gegossen, mit Wasserdampf vom Alkohol und unveränderten Malonester befreit und der nicht flüchtige, ölige Rückstand mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibt ein schwach gelbes Oel, welches in einigen Stunden zu einem harten Krystallkuchen von Phtalimidopropylmalonester $C_8H_4O_2 : N.(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$ erstarrt; sein Gewicht beträgt ca. 32 g (d. h. 80 pCt. der theoretischen Ausbeute); die Krystalle bedürfen für die vorliegenden Zwecke keiner weiteren Reinigung.

Nachdem man den Ester durch 5 Theile Salzsäure bei etwa 170° zerlegt ¹⁾, die ausgeschiedene Phtalsäure durch Filtration entfernt und die freie Salzsäure durch Eindampfen grösstentheils verjagt hat, löst man die hinterbliebene salzsaure Amidovaleriansäure in wenig warmem Wasser und fügt 20procentige Goldchloridlösung hinzu: nach kurzer Zeit scheiden sich derbe, glänzende, rothgelbe Krystalle eines Goldsalzes ab, welches nach dem Trocknen an der Luft die folgende Formel zeigte:



	Berechnet	Gefunden		
für $C_5H_{12}NO_2AuCl_4 \cdot H_2O$		I.	II.	III.
C	12.66	12.57	—	— pCt.
H	2.95	3.00	—	»
Au	41.50	—	41.59	»
1 H ₂ O	3.80	—	—	3.85 pCt.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die lufttrockene Substanz fein gepulvert und so lange im Vacuum belassen, bis das Gewicht constant geworden war. Das Goldsalz schmilzt bei 86—87°.

Hiernach ist also erwiesen, dass die Goldsalze der Fäulnissbase und der δ -Amidovaleriansäure die gleiche Zusammensetzung besitzen.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 1769.

Es wäre uns nun erwünscht gewesen, die nach der vorliegenden chemischen Untersuchung kaum zweifelhafte Identität der beiden Körper noch auf krystallographischem Wege durch eine Messung der Goldsalze bestätigt zu sehen. Die Herren Salkowski besaßen die grosse Liebenswürdigkeit, das von ihnen dargestellte Goldsalz aus Fibrin uns zu einer solchen Untersuchung zu leihen, wofür wir ihnen zu bestem Danke verpflichtet sind. Das Salz zeigte denselben Schmelzpunkt wie das obige Goldsalz (86—87°). Leider ist es uns nicht gelungen, die Salze in einer für die Messung geeigneten Form zu gewinnen. Hr. Privatdocent Dr. C. A. Tenne, Custos an der hiesigen mineralogisch-petrographischen Sammlung, hat der Untersuchung des unzulänglichen Materiales viel Zeit und Mühe gewidmet, wofür wir ihm herzlich danken; aus seinen Mittheilungen an uns sei nur das Eine hervorgehoben, dass die mikroskopische Untersuchung keinen zweifellosen Grund oder Beweis für die Identität der beiden Salze, allerdings auch keinen für die entgegengesetzte Eigenschaft ergeben hat, und dass die Salze sicher nicht dem rhombischen, sondern wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören.

229. C. Schotten: Ueber Isatinblau, einen aus der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehenden Farbstoff.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. April vom Verfasser.)

Während sich Isatin mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen vereinigt, sodass aus den beiden Componenten unter Austritt von Wasser eine ganze Anzahl von Verbindungen ¹⁾ entsteht, gestaltet sich die Einwirkung organischer Basen auf das Isatin weit einfacher. Primäre Basen ²⁾, wie Amylamin und Anilin, wirken in der Weise, dass äquimoleculare Mengen von Base und Isatin unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammentreten,



von secundären Basen ³⁾, wie Aethylanilin, vereinigen sich zwei Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser mit Isatin



¹⁾ Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II, S. 1035 ff.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 144, S. 45; Engelhardt, Jahresbericht 1855, S. 541.

³⁾ Schiff, loc. cit. S. 55.