

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens und W. Herz. XIV. Bd., Heft 8/10. L. Spiegel, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. Stuttgart 1909.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 7. Auflage, Lieferung 92—95. Heidelberg 1909.

Der Vorsitzende:
Otto N. Witt.

Der Schriftführer:
i. V.:
A. Bannow.

Mitteilungen.

357. R. Engeland: Zur Kenntnis der Bestandteile des Fleischextraktes.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Marburg.]

(Eing. am 8. Juni 1909; mitget. i. d. Sitzung am 14. Juni von Hrn. C. Neuberg.)

Unter den basischen Bestandteilen von Liebigs Fleischextrakt befindet sich in größerer Menge eine Base, die von ihren Entdeckern¹⁾ als Carnitin bezeichnet worden ist. Sie schreiben der Base die Formel $C_7H_{15}NO_3$ zu.

Bereits im Jahre 1886 war von Brieger²⁾ aus faulem Pferdefleisch eine Base von der Formel $C_7H_{17}NO_2$ und Eigenschaften, die denjenigen des Carnitins nahekamen, isoliert worden. Auf den gleichen Körper wie Brieger waren Stadthagen und Baginsky³⁾ bei Verarbeitung von Fisch- und Pferdefleisch gestoßen, das durch Fäulnis- und andere Bakterien verändert war.

Dann gelang es Kutscher⁴⁾ nach besonderer Methode aus Liebigs Fleischextrakt das Goldsalz einer Base darzustellen, das größte Ähnlichkeit mit dem Goldsalz der Briegerschen Base aufwies; aber im Goldwert etwas hinter der zur Formel $C_7H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

¹⁾ Ztschr. für physiol. Chem. **45**, 328.

²⁾ Brieger, die Ptomaine **1886**, 27.

³⁾ Berl. Klin. Wochenschrift **1890**, 284.

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel **10**, 528.

berechneten Menge zurückblieb. Später erhielt dann Kutscher sowohl aus Liebigs Fleischextrakt direkt, wie aus Hundeharn, der nach Fütterung mit Liebigs Fleischextrakt gesammelt war¹⁾, Goldsalze, welche zu der von Brieger angegebenen Formel ganz gut stimmten. Kutscher bezeichnete die von ihm dargestellte Base als Novain.

Die Fundorte dieser Basen, die ja alle aus mehr oder weniger verändertem Fleischextrakt stammten, und denen vielleicht auch das Gadinin und Typhotoxin zuzurechnen ist, deuteten darauf hin, daß es sich hier um Substanzen handeln müsse, die in nahen Beziehungen zu einander ständen. Diese konnten nur durch genaue Ermittlung der Konstitution klar gelegt werden. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Kutscher habe ich diese Untersuchungen begonnen. Die zuerst von Kutscher²⁾ bestimmt ausgesprochene Annahme, daß im Novain eine dem Cholin nahe verwandte Base vorliegt, hat sich für das Novain³⁾ und Carnitin⁴⁾ bestätigen lassen. Durch diese Versuche war die Stellung des N, einer OH- und dreier CH₃-Gruppen im Molekül der genannten Basen festgelegt. Die weiteren Feststellungen mußten sich auf die Lagerungsverhältnisse der Atomgruppen in der Seitenkette beziehen.

Dazu standen mir aus einer Aufarbeitung von 1/2 kg Fleischextrakt⁵⁾ größere Mengen von Carnitin zur Verfügung, die über die Goldverbindung gereinigt das Material für die folgenden Untersuchungen lieferten.

Das Carnitin enthält, wie aus der Formel hervorgeht 3 Sauerstoffatome. Um festzustellen, ob sie etwa zum Teil in einer Carboxylgruppe gebunden wären, suchte ich das Carnitin zu verestern. Dieses gelang sehr leicht. Es wurde zu diesem Zweck das Chlorid mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wurde noch 4—5-mal derselben Behandlung unterworfen; schließlich wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 20-proz. alkoholischer Platinchloridlösung ausgefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkristallisiert. Das so gewonnene Platinat des Carnitinäthylesters ist in Wasser schwer löslich im Gegensatz zu dem im Wasser sehr leicht löslichen Platinat des Carnitins. Das Chloroplatinat des Carnitinäthylesters war sofort analysenrein, die Ausbeute nahezu quantitativ.

¹⁾ Ztschr. für physiol. Chem. 48, 3. ²⁾ Ztschr. für physiol. Chem. 48, 330.

³⁾ Ztschr. für physiol. Chem. 49, 47. ⁴⁾ Ztschr. für physiol. Chem. 49, 91.

⁵⁾ s. R. Engeland, Ztschr. für Unter. der Nahrungs- und Genußmittel

Das Carnitin enthält somit eine Carboxylgruppe. Auch R. Krimberg¹⁾ hat schon den Äthylester des Carnitins in den Händen gehabt, ihn jedoch falsch gedeutet. Er nimmt nämlich auch noch eine ätherartige Verbindung von zwei Molekülen Carnitin an. Hierzu liegt jedoch nicht der geringste Grund vor, da meines Wissens durch einfache Behandlung mit Salzsäure eine Ätherbildung noch nicht beobachtet wurde. Krimberg behauptet ferner, daß der Carnitinäthylester mit Oblitin identisch sei; auch das scheint nicht den Tatsachen zu entsprechen. Oblitin und Carnitinäthylester unterscheiden sich nämlich durch ihr Verhalten gegen Goldchlorid. Oblitin liefert damit ein wohl charakterisiertes Doppelsalz²⁾, während der Carnitinäthylester durch Goldchloridlösung sofort quantitativ zersetzt wird. Es gelang mir trotz aller Vorsichtsmaßregeln (Einengen bei Zimmertemperatur usw.) auf keine Weise, dessen Goldchloriddoppelsalz zu gewinnen; an seiner Stelle erhielt ich immer das Chloraurat des Carnitins. In gleicher Weise wie das Carnitin habe ich ein mir von Hrn. Professor Kutscher zur Verfügung gestelltes Präparat Novain, das 40.2 % Au enthielt, behandelt. Es zeigte sich, daß auch dieses einen Äthylester lieferte. Das Chloroplatinat desselben besaß die gleiche Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie der Carnitinäthylester. Ich lasse hier für beide die Analysenwerte folgen.

0.1071 g Sbst.: 0.0265 g Pt. — 0.1023 g Sbst.: 0.0255 g Pt. — 0.1325 g Sbst.: 0.0327 g Pt. — 0.0905 g Sbst.: 0.0225 g Pt.

0.1391 g Sbst.: 0.1396 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.1105 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.1113 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

	aus Carnitin	aus Novain
Ber. Pt 24.7.	Gef. Pt 24.7, 24.8,	24.9, 24.9.
» C 27.4.	» » 27.4, —,	26.9, 27.4.
» H 5.1.	» » 5.2, —,	4.7, 5.2.

Damit ist die Identität von Carnitin und Novain im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht. In der Tat ließ sich dann auch aus dem Platinat des aus dem Kutscherschen Novain gewonnenen Äthylesters mittels Schwefelwasserstoff ein Chlorid gewinnen, das mit Goldchlorid ein Doppelsalz von derselben Zusammensetzung wie das Carnitinaurat lieferte. Es ist, wie oben bemerkt, nicht nötig, den Äther vorher zu verseifen.

0.1127 g Sbst.: 0.0445 g Au.

Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.5.

Merkwürdigerweise zeigte es jedoch noch den niedrigen Schmelzpunkt von 135°. Ich kann mir diese Erscheinung vorläufig noch

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 56, 417.

²⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 48, 330.

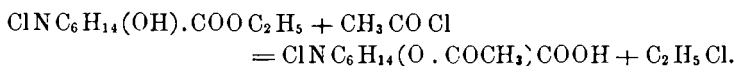
nicht erklären. Demnach ist dem Novain jedenfalls eine Substanz in geringer Menge beigemischt, die hartnäckig anhaftet und nur durch Überführung in den Äthylester abgetrennt werden kann. Es war daher zu erwarten, daß sich diese andere Substanz in der Mutterlauge des Platinates des Carnitinäthylesters finden würde. Das war in der Tat der Fall. Ich befreite diese zu dem Zwecke mit Schwefelwasserstoff vom Platin und konnte durch Fällen mit 30-proz. Goldchloridlösung und wiederholtes Umkrystallisieren der Fällung eine Substanz gewinnen, die einen erheblich höheren Goldwert als Carnitinaurat gab.

Auch der sehr unscharfe Schmelzpunkt dieser Substanz lag nahezu 20° tiefer. Der Goldwert dieser Substanz liegt sehr nahe bei der des Homobetains. Für die Identität mit dieser Substanz sprach auch das Aussehen und die Löslichkeit. Die Analyse ergab:

0.0942 g Sbst.: 0.0391 g Au.

$C_6H_{14}NO_2 \cdot AuCl_4$. Ber. Au 41.9. Gef. Au 41.5.

Es war somit die Bindung eines Kohlenstoffatoms und zweier Sauerstoffatome in einer Carboxylgruppe bestimmt. Das dritte Sauerstoffatom ist, wie die Untersuchung ergab, in einer Hydroxylgruppe enthalten. Das Carnitin liefert nämlich nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit Säuren Ester. Ich stellte den Essigester folgendermaßen her: Das aus 1.4 g reinem Platinat des Carnitinäthylesters gewonnene Chlorid wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Äthylalkohol getrocknet und darauf in einem Kölbchen am Rückflußkühler ca. 2 1/2 Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Acetylchlorid zum schwachen Sieden erwärmt, darauf das Acetylchlorid abgedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde mit 20-prozentiger alkoholischer Platinchloridlösung gefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie bestand aus reinem Acetylcarnitin. Die Reaktion war also nach folgender Gleichung erfolgt:



Das Platinat dieses Körpers ist in Wasser nicht schwer löslich; es ist hellorange und besteht aus nur sehr kleinen Krystallen. Es schmilzt bei 199° und zersetzt sich bei 201° unter lebhaftem Aufschäumen.

Ich gebe hier die Analysenwerte:

0.1097 g Sbst.: 0.0264 g Pt. — 0.1101 g Sbst.: 0.0263 g Pt (umkrystallisiert).

$(C_6H_{14}O_4N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.9. Gef. Pt 24.1, 23.9.

Somit ist die Bindung der Sauerstoffatome hinreichend sichergestellt. Es war nun noch zu ermitteln, welche wechselseitige Stellung der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe zukommen. Hierüber ver-

sprach am ersten der oxydative Abbau Aufklärung zu geben, denn die Oxydation mußte mit großer Wahrscheinlichkeit an der Stelle, wo das Hydroxyl saß, eingreifen. Außerdem stand zu erwarten, daß die Oxydation möglicherweise einen einfacheren, schon bekannten Körper liefern würde. Beides bestätigte sich.

Es entstand bei der Oxydation ein Körper aus dem Carnitin, der 6 Kohlenstoffatome und 2 Sauerstoffatome enthielt, welche letztere in einer Carboxylgruppe standen. Dieser Körper ist jedenfalls identisch mit β -Homobetain.

Ich verfuhr folgendermaßen: das Carnitinchlorid¹⁾ wurde in wenig Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, darauf tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von Calciumpermanganat versetzt. Nach jedem Zusatz wurde etwa auf 70° erwärmt, bis Entfärbung eingetreten war (in der Kälte trat keine Reaktion ein). Hiermit wurde fortgefahren, bis nach mehreren Minuten eine Entfärbung nicht mehr eintrat. Das Ende der Reaktion ist sehr leicht zu erkennen. Der geringe Überschuß an Oxydationsmittel wird durch einige Tropfen reinen Methylalkohols beseitigt, vom Manganschlamme abgesaugt und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen zwecks Beseitigung des Chlornatriums.

Das Filtrat hiervon wurde abgedampft, wobei ein gut kristallisierendes Chlorid zurückblieb, das in Äthylalkohol unlöslich war. Dasselbe Verhalten zeigt β -Homobetainchlorid. Ich führte mittels Goldchlorid das Chlorid in das Golddoppelsalz über, das ich aus heißer verdünnter Salzsäure umkristallisierte. Ich gebe hier die gefundenen Werte.

0.1080 g Sbst.: 0.0448 g Au. — 0.1036 g Sbst.: 0.0428 g Au.

$C_6H_{14}NO_2AuCl_4$. Ber. Au 41.9. Gef. Au 41.6, 41.6.

Das Goldsalz war in Wasser ziemlich leicht löslich. Einen scharfen Schmelzpunkt hatte es nicht. Das Platinat war in Wasser leicht löslich. Um das Vorhandensein einer Carboxylgruppe unzweideutig nachzuweisen, stellte ich aus dem Chlorid den Äthylester her, indem ich es mehrere Stunden mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol auf dem Wasserbade erwärmte. Der Alkohol wurde abgedampft und dasselbe Verfahren noch einigemal wiederholt. Dann wurde die alkoholische Lösung mit 20-prozentiger Platinchloridlösung ausgefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkristallisiert. Das so gewonnene Platinat war sofort rein und lieferte den für den Äthylester des Homobetains berechneten Platinwert.

0.1099 g Sbst.: 0.0294 g Pt.

$(C_6H_{13}NO_2 \cdot C_2H_5)_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.8. Gef. Pt 26.8.

¹⁾ Mit dem gleichen Ergebnis verwandte ich das Chlorid des Carnitin-äthylesters.

Das Platinat war orangerot. In Wasser war es schwer löslich. Es zersetzte sich unter Schwärzung und lebhaftem Aufschäumen bei 210—211°, einige Grade vorher sinterte es etwas zusammen. Ich stellte aus einem aus der Sammlung des hiesigen pharmazeutischen Instituts stammenden Präparat synthetischen β -Homobetainplatinats in der oben geschilderten Weise den Äthylester durch Erhitzen des Chlorids mit salzsäurehaltigem Alkohol her, den ich in der geschilderten Weise in das Platinat überführte, von dessen Reinheit ich mich durch Analyse überzeugte.

0.0820 g Sbst.: 0.0220 g Pt.

Ber. Pt 26.8. Gef. Pt 26.8.

Dies Präparat zeigte dasselbe Löslichkeitsverhältnis gegen Wasser, wie das aus Carnitin gewonnene. Im Schmelzröhrchen zeigte es ganz dasselbe Verhalten; es zersetzte sich bei 211°.

Aus diesen Reaktionen des Carnitins ergibt sich für seine Konstitution:

1. Das Carnitin enthält eine Carboxylgruppe.
2. Es enthält eine Hydroxylgruppe, die zu ersterer in α -Stellung steht.

3. Es enthält einen Trimethylaminkern, gebunden an das in γ -Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Kohlenstoff-Atom. Es ist also eine α -Oxy- γ -Trimethylaminobuttersäure von normaler Struktur. Dem Chlorid kommt also die Struktur



zu. Parallelversuche mit dem gereinigten Novain habe ich im Gang, ebenso Fäulnisversuche mit Fleischextrakt, um zu der Briegerschen Base zu kommen.

358. F. Emich: Ein Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Knallgasen.

(Eingeg. am 7. Juni 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

In dem zusammenfassenden Vortrag über Explosionswellen nennt Dixon¹⁾ die Explosionsgeschwindigkeit eine »neue physikalisch-chemische Konstante, welche eine große theoretische und praktische Bedeutung besitzt.« Es dürfte deshalb nicht überflüssig erscheinen, einen Versuch zu beschreiben, durch welchen man seinen Zuhörern in einfacher Weise eine Vorstellung von der Größe dieser Konstanten verschaffen kann.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2419 [1905]