

434. R. Engeland: Zur Kenntnis des Carnitins; die Synthese der β -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure.

(Aus der physiol.-chem. Abt. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Das in Liebigs Fleischextrakt in beträchtlicher Menge auftretende Carnitin habe ich auf Grund seiner Reaktionen als eine α -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure angesprochen¹⁾. Ich habe natürlich versucht, durch Synthese dieses Körpers die von mir angenommene Struktur sicherzustellen, bezw. sie durch Vergleich mit den eventl. in Betracht kommenden Isomeren zu stützen. Mit der Synthese der α -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure bin ich zurzeit noch beschäftigt. Dagegen habe ich die β -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure schon vor längerer Zeit hergestellt und durch Vergleich mit dem Carnitin festgestellt, daß beide Körper nicht identisch sind. Da man auch von anderer Seite sich jetzt, nachdem die Konstitution des Carnitins einigermaßen aufgeklärt ist, für Oxybetaine, namentlich für Oxybutyrobetaine zu interessieren scheint, sehe ich mich genötigt, über meine Versuche kurz zu berichten.

Als Ausgangsmaterial diente mir das von v. Hörmann²⁾ durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Epichlorhydrin gewonnene Chlor-oxy-butyronitril. Diesem kommt nach den Angaben von Lespieau³⁾, der es in Crotonsäure überführen konnte, die normale Struktur $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CN}$ zu.

Das Nitril gewann ich nach den Angaben Hörmanns bezw. Lespieaus durch mehrtägliches Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem Cyanwasserstoff auf etwa 70°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die nach Vertreibung des Äthers resultierende dunkelgelbe Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge 33-prozentiger alkoho-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2457 [1909]. Diese Abhandlung unterzieht R. Krimberg einer eigenartigen Kritik (diese Berichte **42**, 3878 [1909]), wobei er gleichzeitig gegen mich den Vorwurf erhebt, daß ich seine Verdienste um die Aufklärung der Konstitution des Carnitins nicht genügend gewürdigt hätte. Auf die Krimbergsche Kritik meiner Untersuchungen brauche ich wohl nicht einzugehen. Seine Ansprüche auf Priorität scheinen mir völlig unbegründet, denn den einzigen Punkt, in dem ihm diese zuerkannt werden muß — der Nachweis der Carboxylgruppe — habe ich genügend hervorgehoben. Die Identifikation eines Reduktionsproduktes des Carnitins mit dem γ -Butyrobetain halte ich auf Grund von Krimbergs Angaben nicht für ge-, sondern für mißglückt. (Ztschr. für physiol. Chem. **53**, 514)

²⁾ Diese Berichte **12**, 23 [1879]. ³⁾ Compt. rend. **129**, 224.

lischer Trimethylaminlösung etwa 8 Stunden im Einschlußrohr auf 110° erwärmt. Es genügt jedoch auch schon ein etwa ebenso langes Erwärmen im Wasserbad auf 70–80°. Beim Erkalten schieden sich reichlich Krystalle des Chlorids des γ -Trimethylamino- β -oxybutyronitrils ab. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und mit absolutem Äthylalkohol, in dem sie sich schwer lösen, gewaschen. Nach dem Entfärben mit etwas Tierkohle wurde das Chlorid mit 30-prozentiger Goldchloridlösung in das in schönen rotgelben Prismen krystallisierende Chloraurat übergeführt¹⁾. Es schmolz bei 124–125° ohne Zersetzung.

0.1196 g Sbst.: 0.0775 g CO₂, 0.0336 g H₂O, 0.0496 g Au. — 0.1319 g Sbst.: 0.0539 g Au. — 0.1064 g Sbst.: 5.5 ccm N (15°, 752 mm).

C₇H₁₅N₃O AuCl₄. Ber. C 17.4, H 3.1, N 5.8, Au 40.9.

Gef. » 17.7, » 3.1, » 6.1, » 40.9, 41.0.

Die Verseifung des Nitrils machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang mir aber mit guter Ausbeute durch etwa 10-stündiges Kochen mit einem Gemenge von konzentrierter alkoholischer und wäßriger Salzsäure. Immerhin entstanden auch hier nicht unbeträchtliche Mengen eines Körpers, der möglicherweise eine bimolekular-anhydriche (äther- oder esterartige) Verbindung darstellt. Beim Erhitzen des Nitrils auf 120–130° (im Einschlußrohr) entsteht in weit-aus der größten Menge ein derartiger Körper, dessen Chloraurat analysiert wurde:

0.1062 g Sbst.: 2.7 ccm N (14°, 748 mm). — 0.1013 g Sbst.: 0.0407 g Au. — 0.1350 g Sbst.: 0.0544 g Au.

C₁₄H₃₀N₂O₅.2AuCl₄. Ber. N 2.9, Au 40.2.

Gef. » 3.0, » 40.2, 40.3.

Ich führte auch hier die krystallinischen Chloride nach Entfärben mit Tierkohle in die Goldsalze über. Das Chloraurat des oben erwähnten Körpers mit höherem Goldgehalt ließ sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen, da das Chloraurat der Oxy-trimethylamino-buttersäure leicht löslich ist.

0.1061 g Sbst.: 0.0418 g Au.

C₇H₁₆NO₃.AuCl₄. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.4.

Das Salz krystallisiert in rotgelben Platten, während das des Carnitins (auch des inaktiven) in Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 145° und beginnt sich bei 225° zu zersetzen.

¹⁾ Das Chlorid des β -Oxy- γ -trimethylamino-butyronitrils sintert bei 222° und schmilzt bei ca. 224–225°. Es ist stark giftig und scheint curareartig zu wirken. 2 mg lähmten eine kräftige Esculente innerhalb weniger Minuten vollkommen, ohne die Herzstätigkeit merklich zu beeinflussen.

Das aus dem Goldsalz mit Schwefelstoff gewonnene Chlorid kristallisiert in schönen Nadeln, die sich in Alkohol im Gegensatz zum Carnitinchlorid nicht leicht lösen. Durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol konnte ich dasselbe quantitativ in seinen Äthylester überführen, den ich als Platinat analysierte.

0.1032 g Sbst.: 0.0256 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.8. Gef. Pt 24.8.

Das Platinat des Äthylesters beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 210—212°. Das Goldsalz der β -Oxy- γ -trimethylamino-buttersäure sowohl wie das Platinat des Äthylesters zeigen auch im Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt so erhebliche Abweichungen von den analogen Verbindungen des *d,l*-Carnitins, daß auch deswegen an eine Identität beider Substanzen nicht zu denken ist.

435. E. Wedekind und O. Wedekind:

Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

[41. Mitteilung ¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die bisher hervorgetretene Analogie der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffes mit denjenigen des asymmetrischen Kohlenstoffes läßt voraussehen, daß bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Stickstoffatomen in einer Molekel zwei inaktive Stereoisomere auftreten. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage kommen nur solche zweisäurige Ammoniumbasen in Betracht, in welchen die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome — in der Regel durch Methylengruppen — getrennt sind, da diquartäre Ammoniumbasen vom Typus $(R)_4(OH).N.N(OH)(R)_4$ nicht bekannt sind ²⁾. Die Additionsfähigkeit der ditertiären Basen hängt nun aber, wie früher gezeigt ³⁾ wurde, in ausgesprochener Weise von der Länge der mittelständigen Kette ab; selbst bei Anwesenheit von zwei Methylengruppen kann man nicht immer die gewünschten diquartären Salze erhalten, an deren Stelle häufig Amin-Ammoniumsalze auftreten. Da solche Neben-

¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **43**, 1303 ff. [1910] und *Ztschr. f. physikal. Chem.* **73**, 118 ff. [1910].

²⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 300 [1909] und E. Wedekind, *Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes*, 2. Aufl., S. 12 [1907].

³⁾ E. Wedekind und W. Mayer, diese Berichte **42**, 303 [1909].