

**487. M. Kauffmann und D. Vorländer:**  
**Über den Nachweis des Cholins, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Trimethylamins.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1910.)

Cholin ist nicht so leicht nachzuweisen, als in vielen Fällen angenommen wird. Donath<sup>1)</sup> glaubt, durch sägeförmige Krystalle eines Platinchloriddoppelsalzes das Cholin in der Lumbalflüssigkeit nachgewiesen zu haben. Mott<sup>2)</sup> gibt Zeichnungen oktaedrischer Krystalle eines Platinchloridsalzes, das er aus 15-prozentigem Alkohol krystallisiert hat und für Cholin als charakteristisch ansieht, obgleich die Existenz eines regulären oktaedrischen Cholin-Platinchlorids noch in Frage steht.

1. Das Chloroplatinat des Cholins.

Ein oktaedrisches Cholin-Platinchlorid hat zuerst Hundeshagen<sup>3)</sup> aus verdünntem Alkohol als wasserfreies Salz erhalten, während Jahns<sup>4)</sup> unter den gleichen Bedingungen 1 Molekül Krystallwasser darin fand<sup>5)</sup>. Gulewitsch<sup>6)</sup>, der sich eingehend mit dem Cholin beschäftigte, hat dagegen Oktaeder des Cholinchloridplatinats überhaupt nicht angetroffen.

Wir haben zunächst die verschiedenen Angaben über das Chloroplatinat nachgeprüft. Cholinchlorid wurde nach Wurtz aus Äthylenoxyd und Trimethylamin hergestellt. Dabei ergab sich, daß das Präparat stets Trimethylaminhydrochlorid enthält, weil das Cholin sich sowohl in wäßriger, alkalischer Lösung, als auch in salzsaurer Flüssigkeit bei genügender Konzentration in der Wärme immer ein wenig zersetzt. Auch das käufliche Cholinechlorid enthält stets Trimethylaminhydrochlorid. Wir fanden, daß das Trimethylamin sich entfernen läßt, wenn man die kalte, verdünnte Lösung der Cholinbase mit Barytwasser oder Silberoxyd versetzt und während einiger Tage einen kohlenstofffreien Luftstrom hindurchsaugt. Die Ausbeute betrug mit dieser Modifikation 76 % der Theorie.

Da das Trimethylaminplatinchlorid in Oktaedern krystallisiert, so ist besonders hervorzuheben, daß die von uns angewandte Cholinchloridlösung kein Trimethylamin oder nur äußerst geringe Spuren

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **39**, 529.    <sup>2)</sup> Path. d. Nervensyst. S. 70.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 246.    <sup>4)</sup> Diese Berichte **23**, 2973 [1890].

<sup>5)</sup> Vergl. auch E. Schulze und Maxwell, diese Berichte **22**, 1829 [1889].

<sup>6)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **24**, 513.

davon enthielt, welche kaum durch den Geruch beim Übergießen mit kalter, verdünnter Natroullauge zu erkennen waren.

Das Cholinplatinchlorid läßt sich aus der wäßrigen, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Cholinchlorids mit Alkohol und Äther als scheinbar amorpher, vielleicht äußerst fein krystallisierter, gelblicher Niederschlag ausfällen. Zum Umkrystallisieren verwendeten wir eine heiße Mischung von 4 Volumen Wasser und 5 Volumen Weingeist. Das Cholinplatinchlorid krystallisiert aus Alkohol-Wasser in regulären Formen, Oktaedern, Würfeln oder Kombinationen von Würfel und Oktaeder, welche zwischen gekreuzten Nikols unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich optisch isotrop sind.

Wenn einige Autoren das reguläre Cholinplatinchlorid überhaupt nicht beobachtet haben, so liegt dies in dem Umstand, daß sie beim Umkrystallisieren nur mit wäßrigen Lösungen gearbeitet haben, welche das monokline<sup>1)</sup> wasserfreie Cholinplatinchlorid ergeben. Aus heißer, alkoholisch-wäßriger Lösung krystallisiert dagegen nach unseren Beobachtungen stets das reguläre Cholinplatinchlorid aus.

Wir haben in dem regulären Cholinplatinchlorid in Übereinstimmung mit Hundeshagen keine wesentliche Menge Wasser gefunden. Der Dimorphismus wird demnach nicht durch den Krystallwassergehalt der Salze hervorgerufen, sondern beide Salze sind wasserfrei und isomer.

0.9295 g des frisch umkrystallisierten, nur mit Alkohol und Äther gewaschenen, oktaedrischen Salzes verloren im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nach 2 Tagen 2.5 mg, nach 26 Tagen im Ganzen 5 mg; d. i. etwa 0.5%. Etwa ebensoviel verloren verschiedene andere Portionen des Salzes, welches beim Erwärmen im Trockenschrank bis auf 105° nicht weiter an Gewicht abnimmt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes ergibt, daß es wasserfrei ist.

Es ist nach dem Trocknen unverändert in seiner regulären Krystallgestalt und nicht hygroskopisch.

0.1870 g Sbst.: 0.1360 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.1804 g Sbst.: 0.1300 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.3013 g Sbst.: 13.0 ccm N (20°, 759 mm). — 0.3349 g Sbst.: 14.0 ccm N (24°, 761 mm). — 0.3191 g Sbst.: 0.4412 g AgCl. — 0.4892 g Sbst.: 0.6798 g AgCl. — 0.3264 g Sbst.: 0.1030 g Pt. — 0.4225 g Sbst.: 0.1339 g Pt. — 0.3103 g Sbst.: 0.0971 g Pt. — 0.1711 g Sbst.: 0.0543 g Pt. — 0.2449 g Sbst.: 0.0781 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. C 19.5, H 4.6, N 4.6.

Gef. » 19.8, 19.7, » 5.0, 4.8, » 4.9, 4.7.

Ber. Cl 34.6, Pt 31.7.

Gef. » 34.2, 34.4, » 31.6, 31.7, 31.3, 31.7, 31.9.

<sup>1)</sup> »Rhombische« Krystalle haben wir nicht erhalten. Die entsprechend Angabe in der Literatur beruht vielleicht auf einem Irrtum, da monokline Platten auch das Aussehen von Rhomben haben können. Vergl. Rinne, diese Berichte 18, 2520 [1885].

Daß das monokline Salz im frisch kristallisierten Zustande gleichfalls kein Krystallwasser enthält, wurde durch besondere Versuche festgestellt: Gef. Pt 31.4 und 31.5. Es ist nach dem völligen Trocknen bei 95—105° oder im Vakuum nicht hygroskopisch und sogar als Pulver luftbeständig. Im Vergleich zum oktaedrischen Salz ist das monokline Salz etwas dunkler orange gefärbt.

Als spez. Gewicht ergab sich durch Wägung unter Toluol beim monoklinen Salz 1.880, beim oktaedrischen 1.806.

Die beiden Salze sind in Wasser äußerst leicht löslich und schmelzen bei 215—240° unter Aufschäumen; die Schmelzpunkte sind nicht genau, weil die Salze vor dem Schmelzen sich teilweise zersetzen.

## 2. Nachweis von Cholin mittels der Dimorphie der Platinchloridverbindungen.

Daß man mit Würfeln und Oktaedern, sägeförmig oder anders geformten regulären Krystallen eines Chloroplatinats kein Cholin erkennen kann, ist ohne weiteres voranzusetzen. Die darauf gestützten Angaben über das Vorkommen von Cholin in der Lumbalflüssigkeit des Rückenmarks erwiesen sich sämtlich als irrtümlich<sup>1)</sup>. Dagegen fanden wir in dem Dimorphismus des Chloroplatinats ein überaus empfindliches Hilfsmittel zum Nachweis des Cholins. Die Krystallform der beiden Salze, des monoklinen und des regulären Cholinplatinchlorids bleibt beim Erhitzen der trocknen Salze bis auf 180° unverändert. Sobald man jedoch das reguläre Salz in Wasser löst oder mit Alkohol befeuchtet an der Luft zerfließen läßt und dann durch Abdunsten oder Eindampfen aus der wäßrigen Lösung wieder abscheidet, so verwandelt es sich in das monokline Salz, dessen Formen unter dem Polarisationsmikroskop durch starke Doppelbrechung von dem regulären Salz genau zu unterscheiden sind. Andererseits kann man dieses monokline Salz durch Aufkochen mit einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Wassers lösen und durch Auskrystallisieren beim Erkalten alsbald in das reguläre Salz zurückverwandeln. Die Umwandlung läßt sich beliebig oft an kleinsten Kryställchen, besonders leicht unter dem heizbaren Polarisationsmikroskop, verfolgen. Soweit uns bekannt, gibt es bisher weder unter den anorganischen, noch unter den organischen Chloroplatinaten einen solchen Dimorphismus. Um die so oft beobachteten

<sup>1)</sup> M. Kauffmann, Über den angeblichen Befund von Cholin in der Lumbalflüssigkeit. *Neurolog. Zentralbl.* 1908, Nr. 6. *Zschr. f. physiol. Chem.* 66, 343 [1910].

regulären Platinsalze, die aus Mischungen von Wasser und Alkohol krystallisieren, auf Cholin zu prüfen, braucht man nur ein Kryställchen mit Wasser zu betupfen und einzudampfen: bleibt die Krystallform dabei optisch isotrop, so handelt es sich um Kalium, Ammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium u. a., deren reguläre Platinchloridsalze mit Wasser unverändert bleiben. Verwandeln sie sich aber in stark doppelbrechende Krystalle, so liegt sehr wahrscheinlich Cholin vor. Besonders der Gegensatz zum Neurin, dessen reguläres Chloroplatinat mit Wasser unverändert bleibt, tritt bei der Probe scharf hervor.

Zur weiteren Kennzeichnung des Cholins ist die wiederholt beschriebene, in Wasser nicht leicht lösliche Goldchloridverbindung sehr geeignet. Allerdings ist dabei zu beachten, daß auch Trimethylamin eine solche Goldverbindung gibt; beide sind optisch anisotrop.

Vor kurzem erschien von Malengreau und Lebailly eine Mitteilung über Homocholine<sup>1)</sup>, die uns veranlaßte, diese Oxypropyltrimethylammoniumverbindungen zu prüfen. Die Platinsalze, welche Hr. Malengreau uns freundlichst übersandte, zeigten nicht den Dimorphismus des Cholinplatinchlorids<sup>2)</sup>.

### 3. Zersetzung des Cholins und Nachweis von Trimethylamin durch den Geruch.

Wenn die Probe mit Platinchlorid oder Goldchlorid versägt, so muß eine Salzmischung, die Cholinchlorid enthält, wenigstens beim Erhitzen und Destillieren mit stark konzentrierter Kalilauge Trimethylamin ergeben. Die geringsten Spuren von Trimethylamin und ähnlichen Aminen erkennt man, wie jedermann weiß, am Geruch. Nach unseren Versuchen sind  $\frac{1}{2.000.000}$  g Trimethylamin noch deutlich nachzuweisen<sup>3)</sup>. Ist der Geruch nicht wahrnehmbar, so kann kein Cholin in der zu untersuchenden Mischung vorhanden sein.

Bei diesen Versuchen haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche noch wenig bekannt und doch der Beachtung würdig sind. Das Trimethylamin zeigt in höchst charakteristischer Weise eine Erscheinung, welche wir »Geruchsumschlag« nennen möchten: Eine Trimethylaminlösung hat zwar bei den ersten Riechproben den charakteristischen Geruch, dann erhält man den Eindruck eines Mono-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **67**, 35 [1910].

<sup>2)</sup> Bei dem  $\gamma$ -Homocholinplatinchlorid fanden wir Andeutungen von Dimorphismus, doch bildete das aus Wasser krystallisierende Platinsalz auch reguläre Formen, und die Löslichkeit der Salze ist von denen des Cholins verschieden.

<sup>3)</sup> Vergl. auch E. Fischer und Penzold, Ann. d. Chem. **230**, 131.

alkylamins und schließlich konstant von Ammoniak. Die Methylgruppen werden scheinbar vom Geruchssinn abgespalten bis zum Ammoniak. Meist genügt einmaliges, kurzes Riechen, um den Geruchsumschlag zu vollenden. Die Folge davon ist, daß man während einiger Minuten oder Stunden, zuweilen auch während mehrerer Tage, geringe Mengen von Trimethylamin überhaupt nicht mehr riecht, größere Mengen nur als Ammoniak erkennt.

Einen Geruchsumschlag zeigen viele andere übelriechende Stoffe in ähnlicher Weise wie Trimethylamin, z. B. Mercaptane, Thioäther, Acrylsäureester und Isonitrile, bei denen der anfangs widerliche Geruch sich beim Riechen nach wenigen Sekunden in einen angenehmen ätherischen verwandelt. Andere Stoffe, wie Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Phenylsenfö, wirken auch lähmend auf den Geruchssinn, geben aber keinen oder nicht so deutlichen Geruchsumschlag. Bei Phenolen, Dialkylanilinen, Indol, Skatol, Naphthalin, Benzaldehyd, Campher, Menthol, Äpfeläther, Fettsäuren und vielen anderen ist auch bei längerem Riechen keine Veränderung der Geruchsempfindung zu konstatieren, abgesehen natürlich von deren Verminderung und Abstumpfung<sup>1)</sup>.

Der Geruchsumschlag gibt die Erklärung für einige Beobachtungen, die in der Literatur und auch in Lehrbüchern unrichtig gedeutet worden sind. Jene übelriechenden Stoffe sollen nämlich in reinem Zustande einen angenehm-ätherischen Geruch haben und nur in unreinem Zustande stinken; z. B. Methylisonitril nach Henry, Äthylsulfid nach Finkh<sup>2)</sup>. Besonders die letztere Angabe, daß Thioäther nach dem Erhitzen mit Kupferpulver auf 260—300° ihren üblen Geruch verlieren und angenehm ätherisch riechen, hat Aufsehen gemacht. Jedoch nach unseren Versuchen beruhen alle diese Angaben auf Sinnestäuschung, verursacht durch Geruchsumschlag. Beim Probieren mit frischer Nase haben auch die reinsten Präparate ihren üblen Geruch, der dann sogleich angenehm ätherisch wird. Bei einiger Beschäftigung mit den Präparaten herrscht der angenehm-ätherische Geruch für Stunden und Tage allein vor.

<sup>1)</sup> Vergl. M. Kauffmann, Über eigentümliche Geruchsanomalien einiger chemischer Körper; *Ztschr. f. Sinnesphysiologie* **42**, 270 [1907]. Der Geruchsumschlag wurde dadurch erklärt, daß beim Riechen außer dem Riechnerven (Olfactorius) auch der Empfindungsnerv (Trigeminus) mit beteiligt ist. Das Ätherische, Beißende, Prickelnde wird durch letzteren Nerv vermittelt. Beim Riechen tritt nun bei einigen Stoffen rasch eine Betäubung des Olfactorius ein, während der Empfindungsnerv weiter funktioniert und also schließlich die ätherische usw. Geruchskomponente vermittelt.

<sup>2)</sup> *Diec Berichte* **27**, 1239 [1894].

Wir haben uns an die Arbeit gemacht und die sämtlichen Versuche von Finkh mit Äthylsulfid und Amylsulfid und Kupferpulver wiederholt; es waren 59 Einschlußrohre dazu erforderlich. Die Thioäther bewahren beim Erhitzen mit Kupferpulver ihre charakteristischen Eigenschaften, und sie bilden ebenso wie Trimethylamin, Acrylsäureester und Phenylisonitril vorzügliche Beispiele für den oben definierten Geruchsumschlag.

#### 4. Verhalten des Cholins gegen Säurechloride.

Durch Erhitzen von Cholinchlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 100° hat Nothnagel<sup>1)</sup> ein Benzoylcholin dargestellt, dessen Platinchloridsalz als sehr schwer löslich bezeichnet wird. Wir können diese Angaben bestätigen. Man erhält das Platinsalz leicht, auch ohne im Einschlußrohr zu erhitzen, durch 2—3-stündiges Erwärmen von Cholinchlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbad. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts fällt mit Platinchlorid das sogar in heißem Wasser schwer lösliche Chloroplatinat des Benzoylcholins aus, welches aus kochendem Wasser in doppeltbrechenden Pyramiden krystallisiert. Den Schmelzpunkt fanden wir übereinstimmend mit Nothnagel bei 206°.

Die Benzoylierung des Cholins läßt sich nach unseren Versuchen nicht in der Weise ausführen, daß man eine wäßrige, mit Alkalilauge übersättigte Cholinchloridlösung mit Benzoylchlorid schüttelt. Das Cholin ist so nicht nachzuweisen. Auch andere Versuche, das Cholin in Lösungen durch Acylierung in charakteristische Verbindungen zu verwandeln oder mit Säuren auszufällen, blieben ergebnislos.

Durch Erhitzen von festem Cholinchlorid<sup>2)</sup> mit überschüssigem Benzolsulfochlorid während 8 Stunden im Kochsalzbade erhielten wir Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid, welches wahrscheinlich identisch ist mit der von E. Schmidt und J. Bode auf anderem Wege dargestellten Verbindung. Wir haben das sirupartige Reaktionsgemisch (aus 9 g Cholinchlorid und 13 g Benzolsulfochlorid), in dem sich schwefelfreie Krystallblättchen und Nadeln befanden, in 500 ccm Wasser gelöst, die wäßrige Lösung durch Schütteln mit Äther vom Überschuß des Benzolsulfochlorids befreit und mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende dicke, gelbe Niederschlag (10.2 g) besteht aus mikroskopisch kleinen, regulären Krystallen, enthält nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther keinen Schwefel. Er ist in heißem Wasser schwer löslich und

<sup>1)</sup> Beilstein II, 1176, »Privatmitteilung«.

<sup>2)</sup> Infolge seiner großen Zerfließlichkeit war das angewandte Cholinchlorid wasserhaltig.

krystallisiert daraus in schönen, optisch isotropen Oktaedern; Schmp. 251°.

Die analytischen Daten stimmen bei verschiedenen Präparaten nahezu auf das Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid-platinchlorid,  $[(CH_3)_3(C_2H_4Cl)N]_3PtCl_6$ .

$C_{10}H_{26}N_3Cl_6Pt$	Ber. C 18.4,	H 4.0,	N 4.3,	Cl 43.5,
	Gef. » 17.3, 19.3,	» 3.9, 4.2,	» 4.9, 4.7,	» 42.5, 43.4,
	Ber. Pt 29.9.			
	Gef. » 30.0, 29.6,	29.7, 29.0,	29.8.	

Ein Teil des Platinsalzes wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und in das Goldchloridsalz verwandelt, welches in heißem Wasser löslich ist und daraus in gelben, feinen, doppelbrechenden Nadelchen krystallisiert.

$C_3H_{13}NCl_5Au$ . Ber. Au 42.7. Gef. Au 42.2, 42.6.

Von Interesse ist die physiologische Wirkung des Chlorids der Base. Eine Maus wurde von 7 mg Salz durch Einspritzen der Lösung unter die Haut nach 37 Minuten getötet.

Da nach Krüger und Bergoll weniger als 1 mg Neurinchlorid eine Maus unter Krämpfen in 1—2 Minuten töten, Cholinchlorid aber erst in größeren Portionen giftig wirkt, 20 mg subcutan keine Vergiftungserscheinungen hervorrufen, 40 mg das Tier nach 5 Minuten töten, so steht die Chloräthylbase in bezug auf ihre Giftigkeit in der Mitte zwischen Neurin und Cholin.

##### 5. Einwirkung von Trimethylamin auf Benzolsulfochlorid.

Bei den Versuchen über die Acylierung des Cholins wurde zum Vergleich eine wäßrige Lösung von Trimethylamin mit Benzolsulfochlorid geschüttelt. Hierbei bildet sich eine Verbindung, welche vielleicht als das erste bisher isolierte, quaternäre Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Säurechlorid gelten darf.

Wir versetzten 500 g wäßrige 33-proz. Trimethylaminlösung unter Umschütteln und unter Kühlung in kleinen Portionen mit 150 g Benzolsulfochlorid. Nach Entfernung des unveränderten Sulfochlorids durch Ausschütteln der Amin-Lösung mit Äther und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Platinchlorid allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch seine Doppelbrechung leicht als verschieden von Trimethylaminplatinchlorid zu erkennen ist. Das neue Platinsalz wurde nach etwa 8-stündigem Stehen abfiltriert; Ausbeute 11.6 g. Es ist schwefelhaltig, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in anisotropen, prismatischen oder tafelförmigen Formen. Der Schmp. 209—223° ist nicht konstant. Bei längerem Erhitzen der neutralen oder sauren, wäßrigen Lösung und

auch beim Stehen der Amin-Lösung wird es zersetzt. Beim Übergießen mit kalter Natronlauge wird kein Trimethylamin in Freiheit gesetzt; erst beim Erhitzen mit der Lauge entwickelt sich Trimethylamin, welches mit Platinchlorid identifiziert wurde und weder Dimethylamin noch Monomethylamin enthielt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

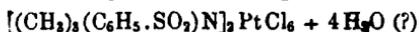
Die geringe Menge des ausgeschiedenen Platinsalzes ließ anfangs vermuten, daß es sich um eine im käuflichen Trimethylamin enthaltene Verunreinigung handle. Wir haben daher das unveränderte Trimethylamin aus der Mutterlauge des Platinsalzes abgeschieden und von neuem mit Benzolsulfochlorid zusammengebracht. Die schwer lösliche, schwefelhaltige Platinverbindung wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen immer wieder gebildet. Man erhält sie auch, wenn man umgekehrt 15 g wäßrige 33-prozentige Trimethylaminlösung allmählich zu 15 g in Wasser suspendiertem Benzolsulfochlorid hinzusetzt. Dagegen entstand sie nicht, als wir versuchten, durch mehrtägiges Schütteln der Agenzien die Ausbeute zu verbessern, und ferner auch nicht, als Benzolsulfochlorid in Benzollösung mit trockenem, gasförmigem Trimethylamin oder mit wäßriger Trimethylaminhydrochloridlösung zusammenkam. Dimethylamin und Monomethylamin geben nach dem Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen mit Sulfochlorid keine entsprechende Platinverbindung. Versetzt man eine Lösung von Trimethylaminhydrochlorid zuerst mit Benzolsulfosäure und dann mit Platinchlorid, so krystallisiert Trimethylaminchloroplatinat schwefelfrei aus.

Die Analysen des Chloroplatinats und des Chloroaurats der schwefelhaltigen neuen Base führen zu der Formel eines quaternären Ammoniums,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2)\text{N}$ . Gleichwohl ist die Zusammensetzung noch nicht sicher, weil der aus den Analysen berechnete Krystallwassergehalt der Salze durch direkte Bestimmung nicht ermittelt werden konnte. Auch ist der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

Die Platin- und Goldchloridverbindungen gaben bei kurzem Erhitzen bis  $150^\circ$  kein Wasser ab, und bei längerem Erhitzen werden sie zersetzt.

0.2363 g Sbst.: 0.2088 g  $\text{CO}_2$ , 0.0820 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2575 g Sbst.: 0.2291 g  $\text{CO}_2$ , 0.0915 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2217 g Sbst.: 0.1936 g  $\text{CO}_2$ , 0.0733 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3400 g Sbst.: 0.3138 g  $\text{CO}_2$ , 0.1143 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2324 g Sbst.: 0.2151 g  $\text{CO}_2$ , 0.0832 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4856 g Sbst.: 13.6 ccm N ( $13.6^\circ$ , 759 mm). — 0.6602 g Sbst.: 19.3 ccm N ( $18.1^\circ$ , 759 mm). — 0.5332 g Sbst.: 0.2806 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.4760 g Sbst.: 0.2380 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.5004 g Sbst.: 0.2595 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.5020 g Sbst.: 0.4935 g  $\text{AgCl}$ . — 0.6104 g Sbst.: 0.5934 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3826 g Sbst.: 0.3854 g  $\text{AgCl}$ . — 0.4190 g Sbst.: 0.4183 g  $\text{AgCl}$ . — 0.5020 g Sbst.:

0.1126 g Pt. — 0.5027 g Sbst.: 0.1135 g Pt. — 0.2453 g Sbst.: 0.0545 g Pt. — 0.2075 g Sbst.: 0.0461 g Pt. — 0.3938 g Sbst.: 0.0897 g Pt. — 0.4400 g Sbst.: 0.0992 g Pt. — 0.4030 g Sbst.: 0.0903 g Pt. — 0.2570 g Sbst.: 0.0570 g Pt. — 0.4441 g Sbst.: 0.1015 g Pt. — 0.4860 g Sbst.: 0.1073 g Pt. — 3.7288 g Sbst.: 0.8428 g Pt — 4.6005 g Sbst.: 1.0220 g Pt.



Ber. C 24.5, H 4.1.

Gef. > 24.1, 24.3, 23.8, 25.2, 25.2, • 3.9, 4.0, 3.7, 3.8, 4.0.

Ber. N 3.2, S 7.3, Cl 24.2.

Gef. > 3.3, 3.3, > 7.2, 6.9, 7.1, > 24.3, 24.0, 24.9, 24.7.

Ber. Pt 22.2.

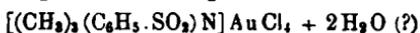
Gef. > 22.4, 22.6, 22.2, 22.2, 22.8, 22.5, 22.4, 22.2, 22.9, 22.1, 22.6, 22.2.

Durch Zerlegung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff gelang es, das Chlorid der Base in Nadeln zu erhalten, indessen war dasselbe nicht rein; schon beim Eindampfen der wäßrigen Lösung trat geringe Zersetzung ein. Die Chloridlösung gibt mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung, mit Quecksilberchloridlösung einen amorphen, weißen Niederschlag, mit Quecksilberjodid-Kaliumjodid einen aus prismatischen Krystallen bestehenden gelblichen Niederschlag, mit Cadmiumjodid-Kaliumjodid weiße, dann rötliche Fällung usw. (Trimethylaminhydrochlorid wird von den letzteren Reagenzien kaum gefällt).

Hr. Prof. H. Hildebrandt hatte die Freundlichkeit, mit der wäßrigen Chlorid-Lösung der Base einige Versuche anzustellen, die dafür sprechen, daß es sich um ein quaternäres Ammoniumsalz handelt. \*Zur Anwendung kamen Lösungen des salzsauren Salzes von 1—1.5%. Bei mittelgroßen Fröschen (40 g) rief subcutane Injektion von 15 mg Curare-Wirkung hervor, während 10 mg noch ohne Wirkung waren. Trimethylaminhydrochlorid hat erst in großen Dosen (0.1—0.2 g) lähmende Wirkung. Doch ist die Wirkung der neuen Base wesentlich schwächer, als die des Tetramethylammoniumhydroxyds und des Trimethylphenylammoniumhydroxyds, welche bereits in Mengen von 1—2 mg intensive Wirkung am Frosch zeigen.\*

Aus dem Chlorid wurde mit Goldchlorid das in Wasser schwer lösliche Chloroaurat hergestellt. Mikroskopisch zeigten sich doppeltbrechende Nadeln; Schmp. 196°, Zersetzungspunkt 246°.

0.8144 g Sbst.: 0.1089 g Au. — 0.8120 g Sbst.: 0.2770 g Au. — 0.4050 g Sbst.: 0.1397 g Au. — 0.2787 g Sbst.: 0.0958 g Au. — 0.3245 g Sbst.: 0.3313 g AgCl. — 0.8584 g Sbst.: 0.3572 g AgCl. — 0.3285 g Sbst.: 0.1260 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4608 g Sbst.: 0.2056 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.8294 g Sbst.: 0.3674 g BaSO<sub>4</sub>.



Ber. Au 34.3, Cl 24.6, S 5.6.

Gef. > 34.6, 34.1, 34.5, 34.4, > 25.3, 24.7, > 5.3, 6.1, 6.1.