

**182. Erich Strack und Kurt Försterling: Zur Darstellung von Estern des Carnitins und des Crotonsäurebetains.**

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. April 1938.)

Das Carnitin ist ein regelmäßiger Bestandteil der quergestreiften Muskulatur der Warmblüter, in der es bis zu 0.2% vorkommt. Über seine physiologische Bedeutung weiß man bisher nichts, doch vermutet man, daß es durch seine quartäre Ammoniumgruppe ähnlich wie die Basen Cholin und Acetylcholin als Reizstoff wirken könnte. Aber weder das Carnitin noch das Acetylcarnitin ist biologisch genügend wirksam<sup>1)</sup>. Da die am Wirkungsort gebildeten, humoralen Reizstoffe des Organismus meist labile Stoffe sind, die durch geeignete Gewebsfermente rasch zerlegt werden, besteht auch hier die Möglichkeit, daß das Carnitin nur der stabile Grundkörper hochaktiver Derivate ist. Deshalb haben wir für eine biologische Prüfung die Methyl- und Äthylester des Carnitins ( $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -dimethylamino-buttersäuremethylbetain), des Acetylcarnitins und des Crotonsäurebetains ( $\gamma$ -Dimethylamino-crotonsäure-methylbetain) dargestellt. Ihre Darstellung und einige ihrer Salze sollen im folgenden beschrieben werden.

Der Ausgangsstoff für unsere Derivate, das natürliche *l*-Carnitin, wurde aus Liebig's-Fleischextrakt nach einem von uns früher beschriebenen Verfahren gewonnen<sup>2)</sup>. Die Ausbeute beträgt bei Ansätzen von 1—2 kg Fleischextrakt 1.7—2.1% Carnitinchlorhydrat. Besondere Schwierigkeit bietet die Herstellung von reinstem, für die biologischen Prüfungen geeignetem Carnitin, wenn daraus acetylierte Produkte bereitet und geprüft werden sollen. Schon Spuren von Cholin, die manchen Carnitinsalzen hartnäckig anhaften, verfälschen die Ergebnisse durch die starke biologische Wirkung des entstehenden Acetylcholins. Auch die durch Analyse und Schmelzpunkt bewiesene chemische Reinheit garantiert noch nicht die biologische Reinheit, da manche Testobjekte, wie das Froschherz, auf  $m\gamma$  solcher Basen noch reagieren. Das Carnitin wird für diese Zwecke am besten aus absol. Äthanol umkrystallisiert und gereinigt. Da dieses Verfahren jedoch verlustreich ist, und manche Derivate außerdem zersetzlich sind, so ist die Darstellung größerer Mengen von ihnen kostspielig.

Von den Estern läßt sich allgemein sagen, daß die Äthylester unbeständiger sind als die Methylester. Das Acetylcarnitin und seine Ester sind bemerkenswerterweise als Jodhydrate nicht zerfließlich. Sie stellen daher eine für das biologische Arbeiten handliche Form dar, während andere Salze, wie das Chlorhydrat oder das Sulfat, sehr zerfließlich und damit auch weniger beständig sind.

Solche zu biologischen Prüfungen geeigneten Salze lassen sich in reiner Form zum Teil nicht ohne weiteres darstellen. Man muß die Ester erst in andere Salze überführen, die gut krystallisieren und leicht zu reinigen sind. Geeignet sind hierfür die Chloroaurate und Chloroplatinate. Eine besondere Schwierigkeit liegt nun darin, bei der weiteren Verarbeitung der so gereinigten Derivate in prüfungsfähige Salze alle Bedingungen zu vermeiden, die auf die

1) Strack u. Försterling, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. 185, 612 [1937].

2) Strack, Wördehoff u. Schwaneberg, Ztschr. physiol. Chem. 238, 183 [1936].

Derivate zersetzend wirken. Denn eine spätere Reinigung dieser Salze gelingt entweder nicht mehr oder nur unter großen Verlusten, wenn merkbare Mengen an Zersetzungs-Produkten entstanden sind. Als besonders brauchbar erwies sich das Chloroplatinat, weil seine weitere Umwandlung leicht ist. Denn die gelösten Platinate kann man unmittelbar in die Reineckate überführen, da das Platin ein lösliches Reineckat gibt, und allein die quartären Basen als schwer lösliche Reineckate ausfallen. Aus so hergestellten Reineckaten sind schließlich die oben genannten, biologisch verwendbaren Salze leicht rein zu erhalten. Diese Art der Darstellung geht also rasch vor sich, ist schonend und verläuft vom Platinat ab praktisch quantitativ.

Ist das Chloroplatinat zur Reinigung nicht geeignet, weil es zu löslich ist, oder weil die Abtrennung der Verunreinigungen nicht vollständig gelingt, so kann man die Chloroaurate verwenden. Sie sind jedoch nicht ganz so einfach in Reineckate umzusetzen, da das Goldreineckat ausfällt. Dessen Löslichkeit ist nun aber so gering, daß man es durch fraktionierte Fällung auch von denjenigen Basen abtrennen kann, die ein schwer lösliches Reineckat geben. Mit diesem Verfahren vermeidet man ebenfalls Zersetzungen empfindlicher Basen, die beim Umsetzen in anderer Weise, wie z. B. mit Schwefelwasserstoff, auftreten. Auch hier erhält man die Basenreineckate fast quantitativ.

Derartige Umsetzungen mit Reineckat, wie eben beim Chloroaurat beschrieben, sind allgemeiner anwendbar. Denn andere Salze, wie die Silber- und zum Teil auch die Quecksilber-Doppelsalze, die häufig zur Abtrennung tierischer Basen benützt werden, lassen sich so umsetzen. Variieren kann man auch das Lösungsmittel, statt Wasser kann man Alkohole oder Mischungen von beiden nehmen. Ebenso lassen sich tertiäre Basen, die ein weniger schwer lösliches Reineckat geben als die quartären Basen, auf diese Weise isolieren, wie wir am Kreatinin geprüft haben. (Bemerkenswert ist noch, daß die Löslichkeit des Gold- und Platinreineckates so extrem verschieden ist, daß man auch Spuren der beiden Metalle voneinander abtrennen kann. Dies ist anscheinend ein gutes und quantitatives Trennungsverfahren, wie wir bei gelegentlichen derartigen Aufarbeitungen feststellen konnten. Wir haben jedoch keine weiteren Untersuchungen darüber angestellt.)

Zur Frage der Isolierung der quartären Ammoniumbasen aus tierischen Gewebsextrakten ist zu sagen, daß die gebräuchliche Abscheidung als Phosphorwolframat zuweilen wenig geeignet ist. Denn von manchen Basen, wie z. B. von Carnitin oder Acetylcarnitin, sind die Phosphorwolframate zu löslich, und bei den immerhin erheblichen Flüssigkeitsmengen solcher Aufarbeitungen gehen sie ganz oder teilweise verloren. Deshalb ist es zweckmäßiger, diese Basen über die schwerer löslichen Reineckate zu isolieren, welche auch durch einfache Änderung des  $p_H$  der Lösung schon Trennungen verschiedener Basen-Gruppen ermöglichen<sup>3)</sup>. Die Reineckate sind brauchbarer als die ebenfalls schwer löslichen Rhodanilate, die weniger handlich sind und sich leichter zersetzen. Ungeeignet sind hier die Pikrate, Pikrolonate, Flavianate und Quecksilberchlorid-Doppelsalze. Sie sind zu leicht löslich.

Mit Quecksilberchlorid bilden alle unsere Basen Doppelsalze, die je nach den Bedingungen 1—6 Mol.  $HgCl_2$  enthalten.

<sup>3)</sup> Strack u. Schwaneberg, Ztschr. physiol. Chem. **245**, 11 [1936].

### Beschreibung der Versuche.

Von mehreren Basen sind Salze schon bekannt. Wir führen von ihnen nur einige Ergänzungen an. Unsere Schmelzpunkte sind korrigiert. Sie sind erhalten worden, indem etwa 30° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes in das heiße Bad eingetaucht und in 30 Sek. um je 1° erhitzt wurde. Die äußeren Bedingungen müssen genau eingehalten werden, wenn der Schmelzpunkt als Kriterium für die Reinheit des Stoffes dienen soll. Denn gerade die charakteristischen und meist dargestellten Chloroaurate und Chloroplatinate sind in ihrem Schmelzpunkt sehr davon abhängig. Wir möchten dies an dieser Stelle betonen, um von vornherein klarzulegen, daß Differenzen im Schmelzpunkt mit einigen schon bekannten Basen diese Ursache haben. Mangels exakter Literatur-Angaben lassen sich keine Vergleiche ziehen. Nachprüfungen von uns haben ergeben, daß jenen Schmelzpunkten eine Erhitzungs-Geschwindigkeit von 5—12, meist von 8—10 Sek. zugrunde gelegt werden muß. Die Analysen wurden nach der Vorschrift von Pregl ausgeführt.

### Darstellung der Methyl- und Äthylester des Carnitins und des Crotonsäurebetains.

Die Chlorhydrate der Basen werden in etwa der 30-fachen Menge der entsprechenden absol. Alkohole unter Zusatz von wenig alkohol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Äther kann man die Ester-Chlorhydrate unmittelbar abscheiden. Ihre weitere Reinigung gestaltet sich aber schwierig. Reinere Produkte erhält man über das Reineckat und die reinsten, wenn man die Darstellung noch über das Chloroaurat oder das Chloroplatinat als Zwischenstufe führt. Die Ausbeute wird dadurch zwar verringert, aber mit der größeren Reinheit gewinnt man zugleich beträchtlich Arbeitszeit.

1) Das Reineckat wird unmittelbar erhalten, indem man die alkohol. Lösung nach der Veresterung im Vak. eindampft, in viel Wasser (entsprechend etwa 1—3% Ester) von 20° aufnimmt, schwach ammoniakalisch macht und mit verd. Ammoniumreineckat-Lösung unter Umschütteln fällt. In basischer Lösung fallen nur die Ester-Reineckate aus, die nicht veresterten Anteile geben durch ihre freie Carboxylgruppe lösliche Salze. (Eine zweite, geringere Fraktion gewinnt man noch durch Abkühlen. Sie wird zweckmäßig getrennt verarbeitet, weil sie weniger rein ist.) Der Niederschlag wird abgesaugt und reichlich nachgewaschen. Wegen der Empfindlichkeit mancher Ester gegen alkalische Reaktion soll man nicht warm oder zu langsam arbeiten. Nicht abgetrennt werden mit diesem Verfahren entstandene Umwandlungs-Produkte des Carnitins, bei denen die Carboxylgruppe verschlossen ist, wie z. B. der Crotonsäurebetain-Ester, während Zersetzungs-Produkte, wie Trimethylamin, leichter löslich sind und entfernt werden.

2) Über das Chloroaurat: Die alkohol. Lösung wird nach der Veresterung im Vak. eingedampft, in verd. Salzsäure gelöst, mit einem nicht zu großen Überschuß an Goldchlorid gefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus warmer, stark verd. Salzsäure durch Abkühlen umkrystallisiert. Das analysenreine Salz wird in Wasser von 50° gelöst, möglichst rasch mit Schwefelwasserstoff zerlegt, abgekühlt, das Sulfid abgesaugt und das Filtrat mit Ammoniumreineckat gefällt. — Wirken der Schwefelwasserstoff und die beim Umsetzen auftretende saure Reaktion zersetzend, was bei manchen Estern zu befürchten ist, so wird das gelöste Chloroaurat mit Ammoniumreineckat-Lösung versetzt, bis eine schwach rosa Färbung bestehen bleibt. Bei sehr schwer löslichen Basenreineckaten wird die dem Gold entsprechende Menge an Reineckat

zweckmäßig vorher festgelegt. Das Goldreineckat wird abgesaugt und aus dem Filtrat mit weiterem Ammoniumreineckat das Basenreineckat gefällt.

3) Über das Chloroplatinat: Die alkohol. Lösung wird nach der Veresterung auf  $\frac{1}{3}$  eingeeengt oder, wenn die Platinate schwer löslich sind, unmittelbar mit Platinchlorid gefällt. Das Chloroplatinat wird aus 80—90-proz. Äthanol umkrystallisiert. Das analysenreine Salz wird in der 20—30-fachen Menge verd. Salzsäure von 30° gelöst und mit verd. Ammoniumreineckat-Lösung gefällt. Abkühlen, bald absaugen und reichlich nachwaschen. (Bei den weniger schwer löslichen Basenreineckaten nimmt man zur Umsetzung zweckmäßiger die freie Reineckesäure oder das Natriumreineckat, weil sonst in konzentrierterer Lösung das Ammoniumplatinat ausfällt.)

Die Umsetzung der Ester-Reineckate: Das erhaltene Reineckat wird in etwa 80-proz. Aceton gelöst und mit eingestellter Silbersulfat-Lösung in geringem Überschuß zerlegt, wie Kapfhammer es für das Cholin angegeben hat<sup>4)</sup>. Das Silberreineckat wird abgesaugt und gut ausgewaschen. Aus dem Filtrat werden die Salze a—c dargestellt.

a) Das Sulfat: Das Filtrat wird im Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absol. Äthanol ausgezogen, dieses im Vak. verdampft und der nun verbleibende Rückstand aus heißem Aceton-Äthanol-Gemisch durch Abkühlen, evtl. in Eis-Kochsalz-Mischung, umkrystallisiert.

b) Das Chlorhydrat und das Jodhydrat: Das Filtrat vom Silberreineckat wird mit soviel Bariumchlorid bzw. Bariumjodid versetzt, als der verwendeten Menge Silbersulfat entspricht. Bariumsulfat und Halogensilber werden über einer dünnen Schicht von Kieselgur abgesaugt und das Filtrat im Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird je nach seiner Löslichkeit aus heißem Aceton-Äthanol-Gemisch oder Aceton, u. U. unter Äther-Zusatz, durch starkes Abkühlen umkrystallisiert.

c) Die übrigen Salze werden dann aus dem Chlorhydrat hergestellt.

Die Ester des Acetylcarnitins werden dargestellt, indem die Chlorhydrate der Methyl- und Äthylester des Carnitins, mit der 5-fachen Menge Acetylchlorid übergossen, 2 Tage bei etwa 20° stehenbleiben. Das überschüssige Acetylchlorid wird im Vak. verjagt, oder die Ester-Chlorhydrate werden unmittelbar mit Äther gefällt. Der Rückstand wird in Äthanol aufgenommen und wie unter 3) über das Chloroplatinat weiter verarbeitet.

Das Crotonsäurebetain wird nach Engeland<sup>5)</sup> aus Carnitin mit konz. Schwefelsäure dargestellt.

#### Salze des Carnitin-methylesters.

Chlorhydrat: Aus heißem Aceton, das 5% Methanol enthält, beim Abkühlen farblose, hygroskopische, nadelähnliche Prismen. Bei 178° klare Schmelze. In Wasser, Äthanol, Methanol sehr leicht, in absol. Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich.

$C_8H_{18}O_3NCl$  (211.61). Ber. C 45.37, H 8.57, N 6.62, Cl 16.76.

Gef. „ 45.28, „ 8.42, „ 6.63, „ 16.83.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen hellgelbe, glitzernde, unregelmäßig begrenzte Blättchen. Bei 108° klare, gelbe Schmelze. In heißem Wasser löslich, in kaltem schwer, in Äthanol sehr schwer löslich.

$C_8H_{18}O_3NAuCl_4$  (515.18). Ber. C 18.63, H 3.52, N 2.72, Au 38.28.

Gef. „ 18.71, „ 3.57, „ 2.78, „ 38.27.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **207**, 63 [1932].

<sup>5)</sup> B. **54**, 2208 [1921].

Chloroplatinat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen flache, hellorange Prismen, aus 90-proz. Methanol Blättchen. Bei 197—198° Aufschäumen. In Wasser leicht, in Methanol und Äthanol schwer löslich.

$(C_8H_{18}O_3N)_2PtCl_6$  (760.27). Ber. C 25.25, H 4.77, N 3.69, Pt 25.68.

Gef. ,, 25.00, ,, 4.76, ,, 3.83, ,, 25.74.

Reineckat: Beschrieben<sup>3)</sup>. Bei 136° zähe, violette Schmelze.

Rhodanilat: Aus Wasser von 50° beim Abkühlen flache, blaßrote Nadeln. Bei 154—156° zähe, violette Schmelze. In feuchtem Aceton sehr leicht, in Äthanol und kaltem Wasser sehr schwer löslich.

$C_{24}H_{32}O_3N_7S_4Cr$  (646.56). Ber. C 44.54, H 4.99, Cr 8.04. Gef. C 44.48, H 4.89, Cr 8.19.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus absol. Äthanol mit überschüssigem  $HgCl_2$  fällt ein Mischsalz mit etwa  $4HgCl_2$ . Dieses kristallisiert aus heißem Äthanol mit  $1HgCl_2$ . Glitzernde, farblose Blättchen von unregelmäßiger Form. Bei 110° klare Schmelze. In Wasser leicht, in Äther nicht, in Äthanol löslich.

$C_8H_{18}O_3NCl, HgCl_2$  (483.13). Ber. C 19.87, H 3.75, N 2.90, Cl 22.02.

Gef. ,, 20.03, ,, 3.81, ,, 2.74, ,, 21.84.

#### Salze des Carnitin-äthylesters.

Chlorhydrat (Kutscher<sup>6)</sup>): Aus heißem Aceton, das 10% Äthanol enthält, beim Abkühlen farblose, hygroscopische, in Drusen angeordnete Blättchen (bei Fällen mit Äther Nadeln). Bei 146° klare Schmelze. In Wasser, Äthanol, Methanol sehr leicht, in absol. Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich.

$C_9H_{20}O_3NCl$  (225.62). Ber. C 47.87, H 8.93, N 6.21, Cl 15.72.

Gef. ,, 47.79, ,, 8.91, ,, 6.23, ,, 15.69.

Chloroaurat: Mehrfach beschrieben<sup>7)</sup>. Bei 105° klare, gelbe Schmelze.

Chloroplatinat: Mehrfach beschrieben<sup>8)</sup>. Bei 211—212° Aufschäumen.

Reineckat: Beschrieben<sup>3)</sup>. Bei 135—136° zähe, violette Schmelze.

Rhodanilat: Aus Aceton auf Zusatz von Wasser lange, weinrote, glänzende Stäbchen. Bei 94° zähe, violette Schmelze. In Wasser, Äthanol, Äther sehr schwer, in feuchtem Aceton leicht löslich.

$C_{24}H_{34}O_3N_7S_4Cr$  (660.57). Ber. C 45.42, H 5.19, Cr 7.87. Gef. C 45.14, H 5.49, Cr 7.73.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus Äthanol fallen Salz-Gemische mit wechselndem Gehalt an  $HgCl_2$ , meist auf etwa  $4HgCl_2$  hinstimmend, aus. In Wasser sehr leicht, in Äthanol leicht löslich.

#### Salze des Acetylcarnitin-methylesters.

Jodhydrat: Aus heißem Aceton beim Abkühlen große, glänzende, nicht zerfließliche, farblose Blättchen, die sich beim Stehenlassen an Luft und Licht gelblich verfärben. Bei 140° klare Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Äther nicht, in absol. Aceton löslich.

$C_{10}H_{20}O_4NJ$  (345.08). Ber. C 34.77, H 5.84, N 4.06, J 36.78.

Gef. ,, 34.65, ,, 5.76, ,, 4.05, ,, 36.98.

Sulfat: Aus heißem Aceton, das 10% Methanol enthält, beim Abkühlen große, unregelmäßig geformte, farblose, hygroscopische Blättchen, die 1 Mol. Aceton enthalten (bzw. unter anderen Bedingungen statt dessen auch 1 Mol. Wasser). Bei 121.5° klare

<sup>6)</sup> C. 1906 II, 147.

<sup>7)</sup> Kutscher, Ztschr. physiol. Chem. 48, 332 [1906].

<sup>8)</sup> Krimberg, Ztschr. physiol. Chem. 56, 417 [1908].

Schmelze. In Wasser, Äthanol, Methanol sehr leicht, in Äther nicht, in absol. Aceton sehr schwer löslich.

$(C_{10}H_{20}O_4N)_2SO_4 + C_3H_6O$  (590.43). Ber. C 46.74, H 7.85. Gef. C 46.43, H 7.87.  
2 Stdn. über  $P_2O_5$  bei  $60^\circ$  (532.38). Ber. C 45.08, H 7.57, N 5.26.  
Gef. ,, 45.04, ,, 7.64, ,, 5.21.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen gedrungene, gelbe Prismen. Bei  $95.5^\circ$  klare, gelbe Schmelze. In kaltem Wasser und Äthanol schwer, in heißem Wasser löslich.

$C_{10}H_{20}O_4NAuCl_4$  (557.19). Ber. C 21.54, H 3.62, Au 35.39. Gef. C 21.62, H 3.64, Au 35.36.

Chloroplatinat: Aus warmem Wasser oder 60-proz. Methanol beim Abkühlen große, orange Blättchen, die schmetterlings-ähnliche oder 6-seitige Form haben. Bei  $184^\circ$  Sintern, bei  $186^\circ$  Aufschäumen. In Wasser leicht, in Äthanol und Methanol sehr schwer löslich.

$(C_{10}H_{20}O_4N)_2PtCl_6$  (844.29). Ber. C 28.43, H 4.77, Pt 23.12. Gef. C 28.62, H 4.82, Pt 23.00.

Reineckat: Aus warmem Wasser oder aus Aceton auf Wasser-Zusatz beim Abkühlen purpurrote Blättchen, mit 1 Mol. Wasser. Getrocknet schmelzen sie bei  $149^\circ$  zu einer violetten Schmelze. In kaltem Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{26}O_4N_7S_4Cr$  (536.50). Ber. C 31.31, H 4.88, Cr 9.69. Gef. C 31.21, H 4.87, Cr 9.89.

Rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz flache, violettrosa Stäbchen. Bei  $170^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$C_{26}H_{34}O_4N_7S_4Cr$  (688.57). Ber. C 45.31, H 4.98, Cr 7.55. Gef. C 45.39, H 5.19, Cr 7.58.

#### Salze des Acetylcarnitin-äthylesters.

Jodhydrat: Aus heißem Aceton-Äther 1:1 beim Abkühlen große, unregelmäßig begrenzte, farblose, nicht zerfließliche Blättchen, die sich an Licht und Luft gelblich verfärben. Bei  $113.5^\circ$  klare Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Äther sehr schwer, in absol. Aceton löslich.

$C_{11}H_{22}O_4NJ$  (359.10). Ber. C 36.76, H 6.17, N 3.90, J 35.34.  
Gef. ,, 36.61, ,, 6.15, ,, 4.05, ,, 35.38.

Sulfat: Aus heißem Aceton, das 6% Äther enthält, beim Abkühlen hygroskopische, farblose, unregelmäßige Blättchen. Bei  $128$ — $129^\circ$  klare Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Äther nicht, in absol. Aceton wenig löslich.

$(C_{11}H_{22}O_4N)_2SO_4$  (560.42). Ber. C 47.11, H 7.91, N 5.00. Gef. C 47.28, H 7.91, N 5.05.

Chloroaurat: Es konnte nur als Öl erhalten werden, das in Wasser und Äthanol schwer löslich ist. Die Analyse stimmte ungefähr mit den berechneten Werten überein.

Chloroplatinat: Aus warmer, verd. Salzsäure orange Blättchen, aus warmem 80-proz. Äthanol feine Nadeln. Bei  $185^\circ$  Sintern, bei  $187^\circ$  klare, bräunliche Schmelze. In kaltem Wasser wenig, in Äthanol schwer löslich.

$(C_{11}H_{22}O_4N)_2PtCl_6$  (872.33). Ber. C 30.26, H 5.08, Pt 22.38. Gef. C 30.24, H 5.08, Pt 22.46.

Reineckat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz flache, purpurrote Blättchen. Bei  $150^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$C_{16}H_{26}O_4N_7S_4Cr$  (550.53). Ber. C 32.70, H 5.13, Cr 9.45. Gef. C 32.96, H 5.23, Cr 9.43.

Rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz derbe, tief weinrote Prismen. Bei  $163^\circ$  Sintern, bei  $166^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$C_{27}H_{36}O_4N_7S_4Cr$  (702.59). Ber. C 46.12, H 5.16, Cr 7.40. Gef. C 46.20, H 4.90, Cr 7.52.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus absol. Äthanol durch überschüssiges  $\text{HgCl}_2$  lange, farblose Nadeln,  $6\text{HgCl}_2$  enthaltend, die bei  $150\text{--}155^\circ$  allmählich zerfließen. In Wasser leicht, in Äthanol löslich.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}$ ,  $6\text{HgCl}_2$  (1896.6). Ber. C 6.96, H 1.17. Gef. C 7.10, H 1.24.

#### Salze des Crotonsäurebetain-methylesters.

Chlorhydrat: Aus heißem Aceton, das 5% Methanol enthält, beim Abkühlen große, hygroskopische, farblose Blättchen. Bei  $173\text{--}174^\circ$  klare Schmelze. In Wasser, Methanol, Äthanol leicht, in absol. Aceton schwer löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$  (193.59). Ber. C 49.59, H 8.33, N 7.24, Cl 18.32.

Gef. ,, 49.61, ,, 8.22, ,, 7.25, ,, 18.36.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen gelbe, schuppenartig zusammengesetzte Blättchen. Bei  $163^\circ$  klare, gelbe Schmelze. In Wasser und Äthanol schwer löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NAuCl}_4$  (497.17). Ber. C 19.31, H 3.24, Au 39.67. Gef. C 19.34, H 3.22, Au 39.61.

Chloroplatinat: Aus heißem 90-proz. Äthanol beim Abkühlen lange, orange Nadeln. Bei  $210^\circ$  Sintern, bei  $212\text{--}213^\circ$  Aufschäumen. In Wasser leicht, in Äthanol schwer löslich.

$(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N})_2\text{PtCl}_6$  (724.24). Ber. C 26.51, H 4.45, N 3.87, Pt 26.96.

Gef. ,, 26.36, ,, 4.44, ,, 3.88, ,, 26.95.

Reineckat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz purpurfarbene Blättchen. Bei  $163^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_7\text{S}_4\text{Cr}$  (476.48). Ber. C 30.22, H 4.65, Cr 10.92. Gef. C 30.20, H 4.74, Cr 10.86.

Rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz weinrote Blättchen oder gedrungene Prismen, die 1 Mol Aceton enthalten, das sie bei  $60^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  abgeben. Bei  $171^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_7\text{S}_4\text{Cr}$  (628.54). Ber. C 45.82, H 4.81, Cr 8.28. Gef. C 45.91, H 5.08, Cr 8.12.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus absol. Äthanol durch überschüss.  $\text{HgCl}_2$  fällt ein Gemisch mit etwa  $4\text{HgCl}_2$ . Dieses, aus absol. Äthanol umkrystallisiert, gibt beim Abkühlen lange, farblose Prismen mit  $1\text{HgCl}_2$ , die bei  $131^\circ$  klar schmelzen. In Wasser leicht, in kaltem Äthanol schwer löslich.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$  (465.11). Ber. C 20.64, H 3.47. Gef. C 20.74, H 3.64.

#### Salze des Crotonsäurebetain-äthylesters.

Chlorhydrat: Aus heißem Aceton, das 10% Äthanol enthält, beim Abkühlen kleine, farblose, hygroskopische Blättchen. Bei  $148^\circ$  Sintern, bei  $150^\circ$  klare Schmelze. In Wasser sehr leicht, in absol. Äthanol leicht, in absol. Aceton sehr schwer löslich.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$  (207.60). Ber. C 52.02, H 8.74, N 6.75, Cl 17.08.

Gef. ,, 51.90, ,, 8.75, ,, 6.77, ,, 16.81.

Chloroaurat: Aus warmer verd. Salzsäure beim Abkühlen gelbe, glänzende Blättchen. Bei  $105^\circ$  klare, gelbe Schmelze. In Äthanol und kaltem Wasser schwer löslich.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NAuCl}_4$  (511.18). Ber. C 21.13, H 3.55, N 2.74, Au 38.58.

Gef. ,, 21.34, ,, 3.59, ,, 2.73, ,, 38.59.

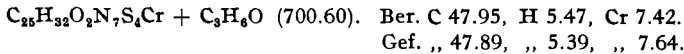
Chloroplatinat: Beschrieben<sup>9)</sup>. Bei  $208^\circ$  unter Braunfärbung Aufschäumen. In Wasser leicht, in Äthanol schwer löslich.

Reineckat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz lange, flache, weinrote Prismen. Bei  $164\text{--}166^\circ$  zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

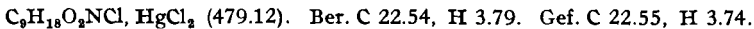
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_7\text{S}_4\text{Cr}$  (490.49). Ber. C 31.80, H 4.93, Cr 10.60. Gef. C 31.85, H 5.06, Cr 10.88.

<sup>9)</sup> Linneweh, Ztschr. physiol. Chem. 175, 91 [1928].

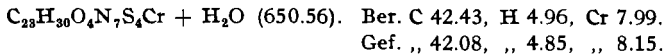
Rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz tannennadel-artig angeordnete, tief weinrote Prismen, die 1 Mol. Aceton enthalten. Bei 132° zähe, violette Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.



Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Aus absol. Äthanol mit überschüss.  $\text{HgCl}_2$  fällt ein Produkt mit etwa  $4\text{HgCl}_2$  aus. Aus heißem absol. Äthanol krystallisiert dieses in farblosen Blättchen mit  $1\text{HgCl}_2$ , die bei 112° klar schmelzen. In Wasser leicht, in kaltem absol. Äthanol schwer löslich.

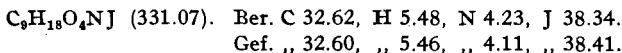


Carnitin-rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz derbe, tief weinrote Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Bei 108° Sintern, bei 110° zähe, violette Schmelze. In Äthanol und kaltem Wasser wenig, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.

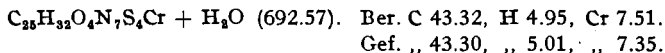


2 Stdn. bei 60° über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ber. C 43.63, H 4.78, Cr 8.22. Gef. C 43.81, H 4.86, Cr 8.30.

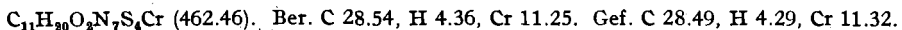
Acetylcarnitin-jodhydrat: Aus Aceton-Äthanol kleine, nicht zerfließliche, farblose, flache Stäbchen. Bei 169° klare Schmelze. In Wasser und Äthanol sehr leicht, in Aceton und Äther sehr schwer löslich.



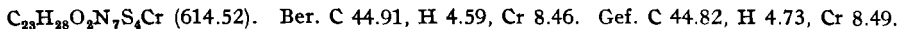
Acetylcarnitin-rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz lange, tief weinrote Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Bei 104° Sintern, bei 107° zähe, violette Schmelze. In Äthanol und kaltem Wasser schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.



Crotonsäurebetain-reineckat: Aus warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen. Bei 159° zähe, violette Schmelze. In Äthanol und kaltem Wasser sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.



Crotonsäurebetain-rhodanilat: Aus Aceton auf Wasser-Zusatz weinrote, flache Prismen oder Blättchen. Bei 135° zähe, violette Schmelze. In Äthanol und kaltem Wasser sehr schwer, in feuchtem Aceton sehr leicht löslich.



#### Löslichkeiten der Phosphorwolframate.

Das Chlorhydrat einer Base wird in 5-proz. Schwefelsäure gelöst und davon steigende Verdünnungen hergestellt. Nach Zusatz von 0.05 ccm einer gesättigten Lösung von Phosphorwolframsäure zu 1 ccm Basen-Lösung bleibt die Mischung 1 Stde. bei 20° bzw. bei 0° stehen. Angegeben ist die Konzentration an Basenchlorhydrat, die eben noch eine Trübung ergibt, in g für 100 ccm.

Chlorhydrat von	20°	0°
Carnitin .....	0.09	0.02
Carnitin-methylester .....	0.009	0.004
Carnitin-äthylester .....	0.007	0.004
Acetylcarnitin .....	0.03	0.015
Acetylcarnitin-methylester .....	0.004	0.003
Acetylcarnitin-äthylester .....	0.0008	0.0003
Crotonsäurebetain .....	0.018	0.006
Crotonsäurebetain-methylester .....	0.0017	> 0.0009
Crotonsäurebetain-äthylester .....	0.0017	0.0004

Der Rockefeller-Foundation danken wir für Unterstützung.