

Nach Petersen:

|                                     | bei gew. Piperidin  | bei synthet. Piperidin                             |
|-------------------------------------|---------------------|--|
| Prismenwinkel $\infty P : \infty P$ | 115° 52' und 64° 3' | 63° 55'<br>der andere Winkel<br>war nicht messbar. |
| Neigungswinkel $\infty P : oP$      | 97° 12' und 82° 38' | 97° 4' und 82° 57'                                 |
| » $\infty P : \infty P \infty$      | — —                 | 58° 2'.  |

Krystallsystem: monoklin.

Wir glauben durch diese Untersuchung jeden Zweifel über eine Verschiedenheit des synthetischen Piperidins mit der aus Pfeffer darstellbaren Base beseitigt zu haben und wollen schliesslich nur noch bemerken, dass wir bei einer zweiten Darstellung von Piperidin aus Pyridin das direkt erhaltene Chlorhydrat ohne Weiteres auf die Base verarbeiteten und dadurch etwa 70 pCt. der theoretischen Menge an reiner zwischen 105—107° siedender Base erhalten haben.

### 135. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide.

[Fünfte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. März.)

Der von mir aus faulem Fleisch bei Bluttemperatur dargestellte Körper  $C_5H_{14}N_2$  spaltet, wie ich früher mitgetheilt habe, beim Kochen mit Kalihydrat Trimethylamin ab, und dürfte daher dieser Körper in naher Beziehung zu dem Neurin stehen, weshalb ich denselben als Neuridin bezeichnen möchte. Dieser Körper ist nicht giftig. Daneben entsteht aber noch eine andere Base, die äusserst giftige Eigenschaften besitzt. Als prägnantestes erstes Symptom der Vergiftung tritt Speichelfluss hervor, die vergifteten Thiere werden dann dyspnoetisch und sterben bald unter clonischen Krämpfen. Künstliche Respiration vermag diese Krämpfe zeitweise zu unterdrücken, und dadurch den Tod hintenanzuhalten. Die Unterbindung der nervi vagi hat auf das Herz, dessen Frequenz unter der Wirkung des Giftes abnimmt, keinen Einfluss. Auch der Herzmuskel bleibt unter der Giftwirkung erregbar. Der Herzstillstand erfolgt in der Diastole. Aeusserst bemerkenswerth ist, dass selbst auf der Höhe der Vergiftung durch grosse Dosen Atropin die Giftwirkung sofort sistirt wird. Selbst wenn der Speichelfluss noch so abundant ist, die Krämpfe noch so heftig sind, bringt subkutane Atropininjektion diese Erscheinung sofort zum Schwinden. Träufelt man die giftige Base in das Auge, so tritt eine

auffällige Verengung der Pupille ein, die durch Atropin wieder aufgehoben wird.

Bei der Schwierigkeit in erheblicher Menge diese Fäulnissbase zu erhalten, ist die von mir früher dafür aufgestellte Formel  $C_5H_{11}N$  keineswegs gesichert. Ich glaube vielmehr, dass die von mir gefundene Base nichts anders ist als Trimethylvinylammoniumoxyhydrat. Durch das Studium des im Handel als Neurin bezeichneten Präparates wurde ich darauf hingewiesen. Versetzt man nämlich die salzsaure Lösung des Handelsproduktes mit Platin oder Goldchlorid, so entsteht je älter das Präparat ist desto reichlicher ein Niederschlag. Diese Doppelsalze sind selbst in heissem Wasser nur äusserst schwer löslich. Die Platindoppelverbindung krystallisirt in schönen, gut ausgebildeten Oktaedern. Das aus einem Präparat, welches ein halbes Jahr gestanden hatte, erhaltene Platindoppelsalz enthielt erhebliche Mengen Krystallwasser, während in dem Platinsalz aus frisch bezogenen Präparaten kein Krystallwasser vorhanden war. Das Goldsalz krystallisirt in flachen Prismen. Für das dreimal umkrystallisirte Platindoppelsalz wurden folgende Werthe gefunden:

|    | Gefunden |       | Berechnet<br>für $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$ |
|----|----------|-------|---|
|    | I.       | II.   |   |
| C  | 20.72    | 20.86 | 20.58 pCt.                              |
| H  | 4.70     | 4.74  | 4.12 »                                  |
| N  | 5.14     | —     | 4.80 »                                  |
| Pt | 33.50    | 33.56 | 33.96 »                                 |

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab für die empirische Formel  $C_5H_{12}N \cdot AuCl_4$  folgende übereinstimmende Werthe:

|    | Gefunden |       | Berechnet |
|----|----------|-------|-----------|
|    | I.       | II.   |           |
| N  | —        | 3.24  | 3.29 pCt. |
| Au | 46.38    | 46.40 | 46.35 »   |
| Cl | 33.56    | —     | 33.41 »   |

Die nicht ganz übereinstimmenden Zahlenwerthe des Platinsalzes, können entweder dadurch veranlasst worden sein, dass noch geringe Mengen fremder Substanzen beigemischt waren, oder dadurch, dass das Platindoppelsalz beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine theilweise Umbildung erfährt, da anscheinend die zu dieser Körpergruppe gehörenden Substanzen äusserst labil sind. Das Handelsprodukt enthält ausserdem stets noch grössere oder geringere Mengen Trimethyloxäthylammoniumhydrat  $(CH_3)_3N(OH)C_2H_4OH$ , durch die charakteristischen in Wasser leicht löslichen Blättchen der Platindoppelverbindung erkennbar.

Um die Identität dieses Platinsalzes mit dem des Cholins (Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat) zu constatiren, wurden zwei Analysen ausgeführt, die folgende Werthe gaben:

|   | Gefunden |       | Berechnet                     |
|---|----------|-------|-------------------------------|
|   | I.       | II.   | für $(C_5H_{15}NOCl)_2PtCl_4$ |
| C | 19.20    | 19.40 | 19.41 pCt.                    |
| H | 4.63     | 4.60  | 4.53 »                        |

Zur Identitätserklärung der von mir bei der Fleischfäulniss gefundenen giftigen Base mit dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat bestimmt mich nicht nur die chemische und physikalische Beschaffenheit des Platinsalzes der Fäulnissbase, deren Analyse dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat sehr nahe stehende Werthe ergab, sondern besonders auch das physiologische Verhalten des Letzteren.

Geringe Mengen, und zwar genügen 4 mg des salzsauren Salzes bei einem circa 1 kg schweren Kaninchen, rufen ganz dieselben toxischen Erscheinungen hervor, die sich in derselben Reihenfolge abspielen wie bei der giftigen Fäulnissbase. Auch hier hemmt das Atropin sowohl den Speichelfluss als wie die Krämpfe und ebenso bewirkt Einträufelung der Base ins Auge Verengerung der Pupillen, welche durch Atropin wieder beseitigt wird, so dass also physiologisch eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden Basen besteht.

Da die von Schmiedeberg als Cholin oder Neurin (Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat) bezeichnete Base nicht giftig wirkt, während das um 1 Molekül Wasser ärmere Trimethylvinylammoniumoxyhydrat so äusserst giftige Eigenschaften entfaltet, wird es meine nächste Aufgabe sein die Beziehungen des auf synthetischem Wege als auch aus organischen Bestandtheilen dargestellten Trimethyloxäthylammoniumoxyhydrat zu dem Trimethylvinylammoniumoxyhydrat näher zu studiren. Die vorliegende in keiner Weise abgeschlossene Mittheilung bezweckt das ungestörte Arbeiten in dieser Richtung mir zu sichern.

### 136. F. Mylius: Zur Kenntniss der Harnsäure.

[Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.]

(Eingegangen am 10. März.)

Da die Harnsäure im freien Zustande sich Substitutionsmitteln gegenüber bekanntlich sehr unzugänglich erweist, so wurde ich darauf geführt, die betreffenden Reagentien auf Derivate der Harnsäure wirken zu lassen, welche beständiger sind als diese selbst. Der gleiche Gedankengang veranlasste Emil Fischer, für seine Versuche die Methylharnsäure zu verwenden. Es schienen sich mir für den vorliegenden Zweck solche Derivate am meisten zu empfehlen, bei welchen eine Spaltung in die Componenten möglich ist, weil man hoffen durfte, durch eine nach erfolgter Substitution vorgenommene Spaltung die directen Substitutionsproducte der Harnsäure zu erhalten. Eine Acetyl-