

Untersuchungen über Kynurensäure.

Von Dr. M. Kretschy.

I. Abhandlung.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Das überaus kostbare Materiale zu den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen, die Kynurensäure selbst, ist seinerzeit von Herrn Professor Schneider gesammelt und mir von ihm in zuvorkommendster Weise überlassen worden. Es sei mir gestattet, demselben hiemit für dieses unschätzbare Geschenk meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Die erste zuverlässige empirische Formel der Kynurensäure, welche bekanntlich Liebig im Hundeharn entdeckte, stellte F. C. Schneider ¹ auf. Auf Grund einer grossen Zahl von Analysen des Baryumsalzes dieser Säure berechnete er die Formel derselben mit $C_{20}H_9NO_6$, d. i. nach neuerer Schreibweise mit $C_{10}H_9NO_3$.

Im Jahre 1872 ertheilten O. Schmiedeberg und O. Schultzen ² auf Grund neuer Analysen der Kynurensäure die Formel $C_{20}H_{14}N_2O_6$, wornach das Molecül verdoppelt und 2H aus Schneider's Formel eliminirt erscheinen.

Es gelang mir vor etwa 1 $\frac{1}{2}$ Jahren, die Kynurensäure als ein Chinolinderivat zu erkennen, und ich habe darüber in einer vorläufigen Mittheilung (Septemberheft der deutsch. chem. Ges. 1879) berichtet. Diese Mittheilung enthält bereits implicite, was ich nunmehr ausführlich nachweisen werde, nämlich, dass der Kynurensäure die empirische Formel $C_{10}H_7NO_3$ zukomme, dass sie eine Chinolinoxysäure und das Kynurin ein Chinolinphenol sei.

Leider hielten der Wunsch nach möglichster Vollständigkeit, und, nebst manchem Missgeschicke, zuletzt eine mehrmonatliche Arbeitsunfähigkeit die Publication allzulang auf.

¹ Sitzungsber. der k. k. Akad. d. Wiss. 59, 24.

² Anz. der Chem. & Pharm. 164, S. 155.

Erhitzt man Kynurensäure auf ihre Schmelzpunkttemperatur, so gibt sie, wie O. Schmiedeberg und O. Schulzen¹ fanden, Kohlensäure ab und es hinterbleibt eine krystallinische Verbindung, welche die Entdecker Kynurin nannten. Erhitzt man Kynurin oder, was dasselbe ist, Kynurensäure mit Zinkstaub zur Rothgluth, so wird auch der O des Kynurin fortgenommen, und es destillirt Chinolin über.

Kynurensäure.

Da ich ausser dem vom Herrn Hofrathe Prof. Schneider überlassenen Materiale auch selbst Dargestelltes verarbeitete, so bin ich in der Lage, über die Gewinnung der Säure einiges zu berichten.

Der mit abgebrühtem Fleische reichlich und nahezu ausschliesslich zu nährende Hund muss abgerichtet werden, seinen Harn zur bestimmten Stunde in ein Gefäss zu entleeren. Der Harn wird sofort filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, die Harnmengen je eines Tages vereinigt und etwa 24 Stunden stehen gelassen. In der Regel trübt sich der angesäuerte Harn erst nach Stunden, und dann plötzlich. Die Trübung setzt sich allmählig am Boden des Gefässes und an den Wänden, wo der Glasstab dieselben beim Umrühren berührte, als gelblich- oder bräunlich-grüner Niederschlag ab. Derselbe ist seiner Hauptmenge nach Kynurensäure nebst etwas Schwefel. Lässt man nach dem Abfiltriren des Niederschlages das Filtrat noch weiter durch mehrere Stunden stehen, so erfolgt meist abermals eine Trübung in Form einer flockigen Ausscheidung. Dieselbe unterscheidet sich dem Ansehen nach nicht vom ersten Niederschlage, enthält wieder Schwefel, ist aber ihrer Quantität nach verschwindend klein. Man trennt durch Decantiren, sammelt die Fällungen etwa von je fünf Tagen auf einem Filter, und wäscht jedesmal sehr gut aus. Nach fünf Tagen ist bereits so viel compacter Rückstand auf dem Filter, dass es verlohnt oder doch gerathen ist, dasselbe zu wechseln. Der lufttrockene Filterinhalt reibt sich leicht vom Filter ab, er wird sofort zur Befreiung vom Schwefel in verdünntem kalten Ammoniak, oder in kohlensaurem Ammon gelöst,

¹ l. c.

wieder gefällt etc. Die Filterpapiere sammelt man, um die im Laufe eines Monats nicht unbeträchtlichen Mengen von mechanisch nicht ausbringbarer Kynurensäure zu gewinnen. Im Wesentlichen verfuhr nach dieser Methode auch Prof. Schneider.

Mein Versuchshund, der annähernd 34 Kilogramm wiegt, und der täglich 1 Kilo vom besten Pferdefleisch, circa 70 Grm. Brot und 1 Liter Wasser bekommt, lieferte, erst nachdem er ungefähr einen Monat in dieser Fütterung gestanden, reichlichere Mengen der Säure (0·8 Grm. Rohsubstanz per Tag). Den ersten Monat der Fütterung betrug die Ausbeute circa 0·1 Grm. per Tag.

Nach Schneider's und nach eigenen Erfahrungen ist die Reinigung der Säure nicht bloss schwierig, sondern auch kostspielig, da sie nur mit ziemlichem Materialverluste bewerkstelligt werden kann. Schneider reinigte, indem er die verdünnte Lösung des Ammonsalzes mit guter Thierkohle kochte und in verdünnte heisse Salzsäure filtrirte, oder er stellte mittelst verdünnter Lösungen von Ätzbaryt oder Ätzkalk die betreffenden Salze dar, liess krystallisiren, löste, fällte wieder etc.

Die Vereinigung von fractionirter Krystallisation mit Ausfällungsmethode leistete auch mir die besten Dienste. Arbeitet man mit dem Ammonsalze und hat überschüssiges Ammon in Lösung, so ist wohl zu beachten, dass diese Salzlösung, die Kynurensäure mag nun roh oder bereits mehrfach gereinigt sein, leicht einer weitgehenden Zersetzung schon nach einem eintägigen Stehen verfallen kann, namentlich in der wärmeren Zeit.

Zur Darstellung des für die Analysen nöthigen Materials wählte ich die weissesten Portionen der Säure Schneider's, und folgte in der Reinigung den Autoren O. Schmiedeberg und O. Schultzen, welche mit Ammon lösten, unter Zusatz von Thierkohle erwärmten und die heisse, verdünnte Lösung mit Essigsäure fällten. Nach etwa achtmaliger Ausführung dieses Verfahrens zu reinigen, bekam ich eine nahezu farblose Salzlösung (— weisse, anscheinend also sehr reine Kynurensäure löst sich in Ammoniak mit mehr minder dunkler Farbe), dieselbe mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbad über Nacht auskühlen gelassen, lieferte eine prachtvolle Krystallisation von brillant glänzenden, längeren Nadeln, welche die Schale erfüllten.

Analysen, welche in den verschiedenen Intervallen dieser Reinigung: ausgeführt wurden, zeigten bald, dass die Zahl für den Kohlenstoff, die anfangs viel zu niedrig gefunden wurde, stetig etwas zunehme, bis sie endlich innerhalb der Grenze der Analysefehler stehen blieb. Die Zahl für den Wasserstoff hingegen fand ich vom Anfang an nahezu constant.

Bemerkenswerth ist, dass mit der Reinheit der Säure auch die Haltbarkeit ihres Silbersalzes zunimmt, welche schliesslich sogar die des Chlorsilbers erheblich übertreffen dürfte.

Proben der erhaltenen Krystallisation hatte Prof. v. Lang die Güte zu messen. Er theilt mit:

„Die sehr schmalen Nadeln sind wahrscheinlich rhombische Prismen; da mit Sicherheit keine anderen Flächen beobachtet wurden, so bleiben die Elemente theilweise unbestimmt. Für das beobachtete Prisma ist

$$a : b = 1 \cdot 282 : 1.$$

Die Nadeln schmolzen unter leichtem Schäumen bei 257 bis 258°;¹ sie führen 1 Molecül Krystallwasser und gaben dasselbe bei 140° bis 145° ab:

1·3084 Grm. lufttrockener Kynurensäure bei 140° getrocknet, verloren H₂O 0·1151 Grm.,; in Procenten 8·79.

0·3095 Grm. lufttrockener Kynurensäure bei 145° getrocknet, verloren Wasser 0·0273 Grm.; in Procenten 8·88.

	C ₁₀ H ₇ NO ₃ + H ₂ O	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8·69	8·79 8·88

Die Verbrennungsanalyse gab genau die Procentzahlen der Formel nach O. Schmiedeberg und O. Schultzen:

0·2330 Grm. getrockneter Säure gaben Kohlensäure 0·5429 Grm., Wasser 0·0814 Grm., auf 100 berechnet C = 63·54, H = 3·88.

0·2820 Grm. getrockneter Säure gaben Kohlensäure 0·6550 Grm., Wasser 0·0991 Grm., auf 100 berechnet C = 63·34, H = 3·90.

¹ Nach den genannten beiden Autoren schmilzt die Kynurensäure bei 265—266°; da sie kein haltbares („traitables“) Silbersalz erhalten konnten, muss ich mein Präparat für das reinere ansehen.

0·3140 Grm. getrockneter Säure lieferten N 20·8 CC. bei 12·8° C und 736·231 reducirtem Barometerdruck; d. i. N = 0·0239091 Grm., auf 100 berechnet 7·68.

	$C_{10}H_7NO_3$		
	Berechnet	Gefunden	
C =	63·49	63·54	63·34
H =	3·70	3·88	3·90
N =	7·40	7·68	—
O =	25·41	—	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	100		

$C_{10}H_9NO_3$ würde verlangen:
 C ... 62·82
 H ... 4·71
 N ... 7·32
 O ... 25·15

Die Kynurensäure löst sich fast nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser. 1000 Theile Wasser von 99·6° lösten im Mittel 0·9 Theile.

Sie löst sich leicht in freiem Alkali in der Kälte, ebenso in kohlenurem Ammon; beim Erwärmen mit kohlenurem Baryt oder kohlenurem Kalk und Wasser treibt sie deren Kohlenure aus. Sie bildet gut charakterisirte neutrale Salze; ein basisches Salz konnte nicht erhalten werden.

Barytsalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2 Ba + 4\frac{1}{2} H_2O$. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich. Es krystallisirt in Schüppchen oder in Nadeln. Das rohe Barytsalz krystallisirt in glimmerartigen, stark glänzenden Schuppen, die, wenn sie in grösserer Menge vereinigt sind, einen eigenthümlichen, charakteristischen Metallglanz zeigen. Das Barytsalz zur Analyse wurde aus reiner Säure durch Erhitzen mit kohlenurem Baryt dargestellt. Es wurde in 1^{cm} langen, seidenglänzenden, etwas geschwungenen, pfriemenähnlichen dickeren Nadeln erhalten. O. Schmiedeberg und O. Schultzen geben den Krystallwassergehalt desselben mit 9·52 Procenten an und berechnen daraus 3H₂O, ich habe gefunden:

0·2912 Grm. kynurensaures Baryum, welches nach dem Absaugen zwei Tage zwischen trockenem Filterpapier an der

Luft gelegen, verloren bei 145°C. 0·0385 Grm. H₂O, d. i. in Procenten 13·22.

0·3088 Grm. desselben Salzes, welche sieben Tage lang zwischen trockenem Filterpapier gelegen, verloren bei 155°C. 0·0403 Grm. Wasser oder in Procenten 13·05.

0·9202 Grm. eines von Prof. Schneider dargestellten, sehr schönen Baryumsalzes, das viele Jahre gelegen hatte, verloren bei 145°C. 0·1209 Grm. H₂O, d. i. in Procenten 13·13.

	(C ₁₀ H ₆ NO ₃) ₂ Ba + 4½H ₂ O	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O . . .	13·64	13·22 13·05 13·13

Beim Stehen über Schwefelsäure scheint nahezu 1 Molecul Wasser zu entweichen.

0·2676 Grm. eines sieben Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150—155° 0·0310 Grm. Wasser.

	(C ₁₀ H ₆ NO ₃) ₂ Ba + 3½H ₂ O	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O . . .	10·94	11·50

Die Analyse des getrockneten Baryumsalzes ergab:

0·2527 Grm. Substanz gaben Kohlensäure 0·4093 Grm.; CO₃Ba—0·0972 Grm., H₂O—0·0554 Grm.

Den 0·0972 Grm. CO₃Ba entspricht Kohlensäure 0·021709 Grm. und Baryum = 0·067595 Grm., auf 100 berechnet C—46·51, H—2·43, Ba—26·74.

0·2366 Grm. getrockneten Baryumsalzes verglüht gaben CO₃Ba—0·095 Grm.; in Procenten Ba = 26·60.

0·2642 Grm. getrockneten Baryumsalzes gaben 12·7 CC. N bei 13·7°C. und 731·24 Mm. reducirter Barometerhöhe, d. i. N = 0·014621 Grm.; in Procenten N = 5·53.

	(C ₁₀ H ₆ NO ₃) ₂ Ba	
	Berechnet	Gefunden
C . . .	46·78	46·51
H . . .	2·34	2·43
Ba . .	26·70	26·75 26·60
N . . .	5·45	5·53
O . . .	18·71	—

Da Schneider seine Formel ausdrücklich auf die Analyse des Baryumsalzes stützte, so führe ich zum Vergleiche auch das Baryumsalz nach seiner Formel an. Dasselbe verlangt:

	$(C_{10}H_6NO_3)_2 Ba$
C . . .	46·42
H . . .	3·09
Ba . .	26·49
N . . .	5·41
O . . .	18·56

Die Versuche, ein basisches Baryumsalz herzustellen, gaben ein negatives Resultat, wie den genannten beiden Autoren. Bringt man, um das Waschen auf ein Minimum einschränken zu können, in eine heisse Lösung des neutralen Salzes nur sehr wenig mehr als die berechnete Menge von Ätzbaryt, so erstarrt beim Erkalten die Salzlösung in Form aufgequollener, zu Kugeln radiär vereinigter Fäden, Pilzvegetationen ähnlich. Diese Krystallisation ist ganz eigenthümlich, ich bin ihr sonst nie beim Barytsalz begegnet. Sie ist aber nicht analytisch fassbar; je nach der Dauer des Waschens hat das Salz mehr oder weniger Baryum und zeigt endlich den Barytgehalt des neutralen Salzes.

Kalksalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2 Ca + 2H_2O$ durch Erwärmen von Kynurensäure mit kohlensaurem Kalk und etwas Wasser dargestellt, stellt es feine, seidenglänzende, schneeweisse Nadeln dar, welche in heissem Wasser löslicher sind als das Barytsalz. Sie krystallisiren mit 2 Moleculen Krystallwasser.

0·2825 Grm. des lufttrockenen Kalksalzes bei 145° getrocknet, verloren 0·0225 Grm. Wasser, in Procenten 7·96,

0·2792 Grm. des lufttrockenen Kalksalzes bei 140—145° getrocknet, verloren 0·0225 Grm. Wasser, in Procenten 8·05.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2 Ca + 2H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O . . .	7·96	7·96 8·05

Die Kalkbestimmung ergab:

0·260 Grm. des getrockneten Kalksalzes gaben $CO_3 Ca$ 0·0630, entsprechend Ca — 0·0252, d. i. in Procenten Ca = 9·69.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Ca$	
	Berechnet	Gefunden
Ca. . . .	9·61	9·69

Die Kalkbestimmung wurde zugleich benützt, um das Verhalten des Kalksalzes beim Erhitzen für sich zu erfahren. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrome schwach geglüht. Sobald die Erhitzung so weit vorgeschritten ist, dass das Salz dunkler wird, erscheint im Rohre ein krystallinischer Anflug, der weiter zunimmt, hinter diesen endlich ein schwerer, röthlicher Öltropfen; dabei geht die Farbe des Rückstandes in braun über, und kurze Zeit darauf, ohne eigentliche Verkohlung, erscheint der Schiffcheninhalt weiss, so dass man annehmen muss, es habe sich beim Erhitzen eine völlig glatte Reaction abgewickelt. Der röthliche Öltropfen erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist Kynurin.

Dem Kalksalze zunächst kommt in diesem Verhalten das Silbersalz. Das Baryt- und Kupfersalz verkohlen.

Kupfersalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Fällt man die vom überschüssigen Ammon durch Erwärmen befreite Lösung des Ammonsalzes der Kynurensäure mit Kupferchlorid, so erhält man einen gelblich-grünen Niederschlag mikroskopischer Nadeln. Dieselben sind im kalten und heissen Wasser äusserst schwer löslich. Ein Versuch, das Kupfersalz aus kochendheissem Wasser umzu-krystallisiren, ergab, dass in circa $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser sich nur 80 Milligramm gelöst hatten. Das Kupfersalz führt 2 Molecüle Krystallwasser und gibt dieses bei 145° getrocknet ab.

0·2883 Grm. des lufttrockenen Kupfersalzes verloren bei 150° 0·0235 Grm. Wasser, in Procenten 8·15.

0·2482 Grm. des lufttrockenen Kupfersalzes verloren bei 145° 0·0192 Grm. Wasser, in Procenten 7·73.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7·70	8·15 7·73

0·2648 Grm. des getrockneten Kupfersalzes gaben verbrannt Kohlensäure 0·5296 Grm., Wasser 0·0694 Grm., CuO 0·0485 Grm. Auf 100 berechnet: C — 54·54, H = 2·91, Cu 14·62.

0·2290 Grm. des getrockneten Kupfersalzes gaben CuO
0·0413 Grm., auf 100 berechnet Cu = 14·40.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Cu$	
	Berechnet	Gefunden
C . . .	54·62	54·54
H . .	2·73	2·91
Cu . .	14·42	14·62 14·40
N . .	6·37	—
O . .	21·84	—

Silbersalz. $C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$. Fällt man eine vom überschüssigen Ammon freie Lösung des Ammonsalzes der Kynurensäure mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen dicken, weissen Niederschlag, der, wie bereits bemerkt, recht beständig ist, sobald die angewendete Kynurensäure rein war. Das Silbersalz ist in Wasser weit schwerer löslich als die freie Säure; es führt Krystallwasser, welches aber durch Erhitzen ohne Bräunung des Salzes nicht vollständig ausgetrieben werden kann, daher nur indirect bestimmt werden konnte.

0·2744 Grm. des lufttrockenen Silbersalzes gaben verbrannt
0·3809 Grm. CO_2 , 0·0652 Grm. H_2O , 0·0944 Grm. Ag, in Procenten C 37·85, H 2·64, Ag. 34·40.

0·2830 Grm. des lufttrockenen Silbersalzes gaben verglüht
A 0·0973 Grm., Ag. in Procenten 34·38.

	$C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
C . . .	38·22	37·85
H . .	2·55	2·64
Ag . .	34·38	34·40 34·38
N . . .	4·45	
O . . .	20·38	

Kynurensäures Ammon. $C_{10}H_6NO_3NH_4$. Das Ammonsalz der Kynurensäure ist wasserfrei. Es wird erhalten, wenn man über die lufttrockene Säure trockenes Ammoniakgas leitet. Das Ammonsalz löst sich ganz besonders leicht in kaltem Wasser. Es kann aus der wässerigen Lösung aber durch Abdunsten auf dem Wasserbade nicht erhalten werden, weil beim Eintrocknen der Salzmasse das Ammon entweicht.

Leitet man über lufttrockene Kynurensäure trockenes Ammoniakgas, so verliert sie ihren Glanz, es entweicht Wasser und sie bekommt völlig das Aussehen der bei höherer Temperatur getrockneten Säure.

0·2204 Grm. lufttrockener Säure wogen nach dem Darüberleiten von Ammoniak, nachdem sie zum Abdunsten des etwa mechanisch anhaftenden Gases eine Zeit an freier Luft gestanden hatten, 0·2215 Grm. und nach ungefähr zwölf Stunden 0·2206 Grm., also fast genau das Ausgangsgewicht. Da wasserfreies, kynurensaures Ammon zu Krystallwasser führender Kynurensäure sich verhält wie 206 : 207, so hätten für die zum Versuche angewandten 0·2204 Grm. gefunden werden sollen 0·21934 Grm. gegen wirklich gefundene 0·2206 Grm.

Der Beweis, dass in der That das Ammonsalz vorliege, stellte sich sehr einfach ohne Analyse her. Denn der Schiffcheninhalt in kaltes Wasser gegeben, löste sich augenblicklich; die Lösung längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, dann auf dem Sandbade geradezu gekocht und zwar so, dass die abziehenden Dämpfe durch einen Will-Varentrap'schen mit Nessler's Reagens beschickten Apparat streichen mussten, erzeugte nicht die geringste Trübung des Reagens; diese Trübung erschien sofort, als zur selben Lösung etwas Kalilauge gegeben wurde, dann war auch Ammoniak deutlich durch den Geruch erkennbar. Dunstet man die Lösung des Ammonsalzes, welches mittelst trockenen, gasförmigen Ammoniaks hergestellt worden war, auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der unlöslich in Wasser ist; das Ammonsalz ist also wieder zerlegt worden.

Dass ammonikalische Lösungen der Kynurensäure unter Umständen grosse Neigung haben, sich weitergehend zu zersetzen, ist bereits bemerkt worden.

Kaliumsalz. $C_{10}H_6NO_3K + 2H_2O$. Das Kaliumsalz wurde erhalten durch gelindes Erwärmen von überschüssiger Kynurensäure in einer Lösung von gewogenem kohlen-sauren Kalium. Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirte in längeren, flaumigen, seidenglänzenden Nadeln; die Hauptmasse der Salzlösung trocknete übrigens vom Rande her faltig ein und witterte daselbst in feinen, senkrecht gegen die Wand gestellten

Nadeln aus. Der faltig eingetrocknete Rand ist opak und haftet fest an der Schale. Das Salz scheint zwei Moleküle Krystallwasser zu führen, es verwittert aber so leicht an der Luft, dass gut stimmende Zahlen nicht zu erhalten waren; nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure hielt es noch ein halbes Molekül Krystallwasser zurück; letzteres wird beim Trocknen auf 145—150° vollständig ausgetrieben.

0.5052 Grm. lufttrockenes Kaliumsalz bei 145—150° getrocknet, verloren 0.0629 Grm. Wasser, in Procenten 12.45

	$C_{10}H_6NO_3K + 2 H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	13.68	12.45

0.4595 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 145—150° 0.0172 Grm. Wasser

	$C_{10}H_6NO_3K + \frac{1}{2} H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.81	3.77

0.4423 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0.1694 SK₂O₄.

	$C_{10}H_6NO_3K$	
	Berechnet	Gefunden
K	17.22	17.20

Übereinstimmend mit der Angabe Brieger's, der eine Verbindung der Kynurensäure mit Salzsäure beschrieb,¹ scheint die Säure auch ein Doppelsalz mit Platinchlorid zu geben.

Die mit der Kynurensäure isomere synthetische Oxycinchoninsäure König's, von welcher der Autor mir gütigst eine Probe gegeben, ist schon durch das Verhalten ihres Kupfer- und Silbersalzes und durch ihren Schmelzpunkt scharf geschieden. Die Kynurensäure schmilzt ohne zu sublimieren bei 257—258°, die Säure König's noch nicht bei 300° und ist sublimierbar. Das Kupfer- und Silbersalz der Kynurensäure ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, die gleichnamigen Salze der Säure König's hingegen sind daraus umkrystallisierbar.

¹ Zeitschr. f. physiol. Chem. IV., 92.

Das Silbersalz der Säure König's wird bei 110° vollständig trocken, das der Kynurensäure gibt sein Krystallwasser auch bei über 140° gesteigerter Temperatur nicht vollständig ab, sondern bräunt sich vorher.

Kynurin.

O. Schmiedeberg und O. Schultzen haben das Kynurin entdeckt, indem sie Kynurensäure eine Zeit lang bei deren Schmelztemperatur erhitzen. Hiedurch spalteten sie glattweg Kohlensäure ab und erhielten eine aus Wasser vortrefflich krystallisirende Verbindung von der empirischen Formel C_9H_7NO . Sie haben diese Verbindung zutreffend beschrieben und analysirt, entschieden sich aber ohne nähere Begründung für die Verdopplung der Formel und für die aromatische Natur des Körpers.

Zur Darstellung des Kynuren folgte ich genau den beiden Autoren, nur dass ich im Wasserstoffstrom erhitze und zwar im Ölbad.

Die Kohlensäureabspaltung vollzieht sich bei einer Temperatur von 253—258°, worauf zu achten ist. Gut ist es, nicht zu grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten, weil es längere Zeit währt, bis die ganze Masse ohne Schäumen ruhig fliesst, und weil die hohe Schmelztemperatur nicht mehr weit von der Zersetzungstemperatur des Kynurins entfernt ist.

Nähert sich die Erhitzung der Schmelztemperatur, so tritt jedesmal nebst geringen Mengen krystallinischen Sublimats ein eigenthümlicher, aromatischer, an Fenchelsamen erinnernder Geruch auf. War die Kynurensäure erst wenig gereinigt, so ist der Geruch urinös oder geradezu dem von trocken erhitzten Eiweiss ähnlich. Zieht man dann die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, so bleibt nebst kohligen Resten eine theerige Schmiere zurück. Das ist aber nur bei unreiner Kynurensäure der Fall, war diese rein, so ist der Erfolg so, wie die beiden Entdecker beschrieben. Die Ausbeute an Kynurin betrug circa 90 Procent der berechneten Menge.

Der heisse, wässrige Auszug der (jedesmal bräunlich gefärbten) Schmelze wurde mit Thierkohle behandelt und in geeigneter Concentration krystallisiren gelassen. Durch mehr-

maliges Umkrystallisiren und unter Anwendung von guter Kohle gelangt man sehr rasch zu schönen Krystallen.

Je reiner das Kynurin ist, um so leichter und schöner krystallisirt es, und es lohnt, die Reinigung so weit zu treiben, dass die Lösung wasserhell wird.

Das Kynurin krystallisirt in farblosen, brillantglänzenden, prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen. Professor v. Lang hatte die Güte, die Krystallmessung auszuführen; er theilt Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1.0764 : 1 : 1.6056$

$ac = 107^{\circ}34'$

Beobachtete Formen: 100, 001, 101, $\bar{1}01$, 110, 121, $\bar{1}2\bar{1}$.

Die Krystalle sind plattenförmig durch das Vorherrschen der flachen 001.

Die Krystalle sind brüchig; sie enthalten kein Krystallwasser, dagegen ist die Nadelform, in welcher das Kynurin gern erscheint, wenn es plötzlich auskrystallisirt, Krystallwasser-hältig.

Die Nadeln ordnen sich strahlenförmig oder zu gekreuzten Büscheln, oder zu kugeligen Aggregaten; sie verwittern rasch. Die Krystallwasserbestimmung ist daher schwierig, muthmasslich krystallisiren sie mit 3 Moleculen Krystallwasser. Sie verlieren es beim Trocknen auf $110-115^{\circ}$.

0.2497 Grm. Krystallwasser-hältiges Kynurin getrocknet bei $110-115^{\circ}$ verloren 0.0679 Grm. Wasser, in Procenten 27.18.

0.3056 Grm. derselben Krystallisation, getrocknet bei 145° , verloren 0.0805 Grm. Wasser, in Procenten 26.34.

	$C_9H_7NO + 3H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
$3H_2O \dots$	27.13	27.18 26.34

Das Kynurin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in angewärmtem Wasser und Alkohol. 100 Theile Wasser von 15° lösen 0.477 Theile Kynurin. Dasselbe ist schwer löslich in absolutem Äther, Petroleumäther, Benzol.

Das Kynurin schmilzt (wie auch seine Entdecker fanden) bei 201°C ., und zwar ohne Bräunung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, beim Abkühlen erstarrt es plötzlich rein weiss bei $159\text{--}160^{\circ}\text{C}$.

Krystallwasserführendes Kynurin schmilzt im eigenen Krystallwasser bei circa 52° .

Das Kynurin hat nur geringe Neigung zu sublimiren. Beim Schmelzen einer grösseren Menge Kynurins erschien in der Nähe von 205°C . im Retortenhalse ein Sublimat, welches unter dem Mikroscope die prismatischen Krystallformen sofort erkennen liess.

Das Kynurin siedet bei 300°C . noch nicht, wie ich gelegentlich einer nach Goldschmiedt und Ciamician ausgeführten Dampfdichtebestimmung erfuhr. Erhitzt man zur Ermittlung der Siedetemperatur Kynurin für sich, so steigt das Thermometer unter starker Bräunung der Substanz rasch auf 300°C ., zwar siedet die braunschwarze Masse und kann eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, aber das Destillat ist kein Kynurin, sondern ein Öl, das auch nach Wochen nicht erstarrt. Endlich verkohlt der Rückstand in der Retorte, es entweichen Dämpfe von Chinolin, Ammoniak etc.

Das Kynurin reagirt schwach alkalisch. Es schmeckt rein bitter wie Chinin, nur lange nicht so intensiv. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kynurins schwach carminroth, Eisenvitriol schwach gelblich; Millon's Reagens allmählig intensiv gelbgrün.

Kynurin wird gefällt durch Pikrinsäure, Silbernitrat, Platinchlorid, Goldchlorid. In verdünnteren Lösungen fallen die beiden Metallchloride erst nach einiger Zeit, das Platinchlorid in Form orangegelber, das Goldchlorid in Form grünlichgelber Nadeln; beide Doppelsalze sind in Alkohol erheblich löslich.

Die Analyse der von Prof. v. Lang gemessenen wasserfreien Krystalle ergab:

0.3345 Grm. Kynurin gaben verbrannt CO_2 0.9124 Grm., H_2O 0.1483 Grm., C 74.39, H 4.92.

0.3075 Grm. Kynurin gaben 26.5 CC. N bei 14.7°C . 729.78 Mm. reducirten Barometers, d. i. N 0.302727 Grm., in Procenten N 9.84.

	C_9H_7NO	
	Berechnet	Gefunden
C.	74·48	74·39
H.	4·82	4·92
N.	9·65	9·84
O.	11·03	—

Kynurin bei vollkommenem Luftabschlusse auf 300° erhitzt, siedet zwar noch nicht, verträgt aber diese Temperatur noch gut, es färbt sich bloss schwach gelblich. Man konnte demnach vielleicht hoffen, es werde die Vergasung bei der Temperatur des siedenden Schwefels nach V. Meyer's Dampfdichtemethode vertragen. Aber die Substanz verkohlte im Eimerchen.

Dagegen kann man im luftverdünnten Raume Kynurin ganz gut, d. h. unter geringer Verfärbung, destilliren. Aber eine geringe Zersetzung findet doch statt, und ich muss es dieser zuschreiben, wenn Prof. v. Sommaruga's vortreffliche Modification der Dampfdichtemethode Dumas ein nur mittelmässiges Resultat nachgab. Prof. v. Sommaruga hatte die Güte, mir seine Apparate und seine Hilfe freundlichst zur Verfügung zu stellen, wofür ich hiemit verbindlich danke.

Die Bestimmungen ergaben:

Gewicht des Ballons + Luft 19·1701 Grm., bei b 751·683 und t 21°C.

Angewendete Substanz rund 0·265 Grm.

Ballon + Dampf 19·0478 Grm.

Manometerstand beim Abschmelzen des Ballons 664 Mm., b 751·3, wirksame H Quecksilbersäule 87·3 Mm.

Volumen des den Ballon füllenden Quecksilbers 131·1 CC.

Volumen der Luftblase 0·9 CC. gemessen bei t 21° und b 751·4.

Temperatur des siedenden Schwefels 447·7°.

Volumen der Luftblase bei 447·7°, 18·997 CC.

Dampfvolumen 114·539 CC.

Gewicht des Dampfes 0·02663.

$D = 4·312$.

Gewicht des Ballons + Luft 17·1440 Grm. bei $b = 747·45$ und $t = 18·5$ °C.

Angewendete Substanz rund 0·260 Grm.

Ballon + Dampf 17·0020 Grm.

Manometerhöhe beim Abschmelzen des Ballons 676 Mm., $b = 744·7$,
wirksame Quecksilbersäule 68·7 Mm.

Volumen des den Ballon füllenden Quecksilbers 141·5 CC.

Luftblase 1·3 CC. gemessen bei $t = 21^\circ\text{C}$. und $b = 744·57$.

Volumen des Ballons 142·8.

Temperatur des siedenden Schwefels $447·2^\circ$.

Volumen der Luftblase beim Zuschmelzen des Ballons 34·53 CC.

Volumen des Dampfes 109·591 CC.

Gewicht des Dampfes 0·01955 Grm.

$D = 4·205$.

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_9\text{H}_7\text{NO} \\
 \text{Berechnet} \qquad \qquad \qquad \text{Gefunden} \\
 \text{D} = \underbrace{5·022}_{\text{Berechnet}} \qquad \underbrace{4·312, 4·205}_{\text{Gefunden}}
 \end{array}$$

Die Substanz im Ballon zeigte Spuren von Bräunung. Beim Befeuchten mit Wasser aber erschien die im Ballon verbliebene Substanz in nahezu farblosen, schönen Krystallen wieder. Aus diesem Grunde und weil das Kynurin nur wenig gefärbt überdestillirt, glaube ich die beiden angeführten Bestimmungen als verwendbar ansehen zu dürfen. Sie scheinen mir mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit darzuthun, dass die Dampfdichte des Kynurins nicht 10, sondern 5 sei, kurz dass für Kynurin die eben gebrauchte einfache Formel angenommen werden müsse.

Das Kynurin gibt mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen, in salzsaurer Lösung Doppelverbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Salzsaures Kynurin. Platinchlorid. $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}·\text{HCl})\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Fällt man salzsaures Kynurin mit Platinchlorid, so entsteht ein dichter, schwefelgelber Niederschlag mikroskopischer Nadeln, der in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich ist. Verdünnte Lösungen des Doppelsalzes in Wasser über Schwefelsäure abdunsten gelassen, krystallisiren in stark glänzenden, orangegelben Nadeln. Das Salz führt Krystallwasser und gibt dasselbe, bei 110° getrocknet, vollständig ab. Lässt man das getrocknete Salz geschützt vor Staub an der Luft liegen,

so zeigt sich, dass es nach einiger Zeit das verlorene Krystallwasser aus der Luft wieder aufgenommen hat.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

0·2329 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet; verloren 0·0109 Grm. Wasser, in Procenten 4·68.

0·2409 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet, verloren 0·012 Grm. Wasser, in Procenten 4·98.

0·2494 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet, verloren 0·0115 Grm. Wasser, in Procenten 4·61.

		$2(C_9H_7NO.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$	
		Verlangt	Gefunden
H ₂ O	4·87	4·68,	4·98, 4·61

0·222 Grm. getrockneten Salzes gaben verbrannt Kohlensäure 0·2504 Grm., Wasser 0·0479 Grm., in Procenten C 30·76, H 2·39.

0·2289 Grm. getrockneten Salzes gaben 8·0 CC. N bei 14·3° C. und 737·38 Mm. reducirter Barometerhöhe, d. i. 0·0092685 Grm. N, in Procenten N = 4·05.

0·2379 Grm. getrockneten Salzes zur Chlorbestimmung verwendet gaben 0·2907 Grm. Chlorsilber = 0·071889 Grm. Cl und 0·0669 Grm. Pt; in Procenten Cl = 30·21, Pt = 28·12.

		$2(C_9H_7NO.HCl)PtCl_4$	
		Berechnet	Gefunden
C . . .	30·76	30·76	
H . . .	2·27	2·39	
N . . .	3·98	4·05	
Pt . .	28·11	28·12	
Cl . .	30·30	30·21	
O . . .	4·55		

Salzsaures Kynurin. Die beiden mehrerwähnten Autoren beschrieben das salzsaure Kynurin als farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$; eine solche Verbindung habe ich nicht erhalten können, vielmehr geht meine Erfahrung dahin, dass die Base mit Salzsäure (ebenso mit Oxal-

säure) nur eine lockere Verbindung eingehe, deren Formel ich nur mit Vorbehalt gebe.

Versetzt man eine Kynurinlösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt krystallisiren, so erhält man stark glänzende, nadelförmige Krystalle, ähnlich denen, in welchen das krystallwasserführende Kynurin vorkommt. Sie verwittern schnell. Ist das Materiale sehr rein, so erhält man wohlausgebildete, grosse, prismatische Krystalle, welche nach einiger Zeit an der Luft ebenfalls schwach verwittern. Sie reagiren sauer.

Prof. v. Lang hatte die Güte, diese Krystalle zu messen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 4.2455 : 1 : 7.5607$

$ac = 105^\circ 12'$

Beobachtete Formen: 100, 001, 101, $10\bar{1}$, 110.

Die Krystalle sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Dimension b .

Die Analyse dieser Krystalle weist auf die Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) + 2\text{H}_2\text{O}$.

0.693 Grm. lufttrockener Substanz über Schwefelsäure getrocknet verloren Wasser 0.0362 Grm., in Procenten 5.22.

	HCl. 2(C ₉ H ₇ NO) + 2H ₂ O
	Berechnet Gefunden
H ₂ O . . .	5.22 5.22

0.2770 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben Chlorsilber 0.1264 Grm., entsprechend Cl 0.031147, in Procenten 11.24.

0.3750 Grm. derselben über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben N 29 CC. bei 13° C. und 731.5 Bar., in Procenten N 8.8.

	HCl. 2(C ₉ H ₇ NO)	
	Berechnet	Gefunden
Cl	10.86	11.24
N	8.57	8.8

Eine andere, rasch verwitternde, nadelförmige Krystallisation von salzsaurem Kynurin verlor beim Trocknen auf 90—95° C. 9.82 Procent. (Das salzsaure Salz der beiden Autoren verlangt

9.02 Procent.) Nachdem das bis zu 120° C. fortgesetzte Trocknen keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr ergab, wurden die Krystalle zur Verbrennungsanalyse verwendet.

0.2537 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben Kohlensäure 0.6062 Grm., Wasser 0.1078 Grm., in Procenten C 65.16; H 4.72.

0.2336 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben Kohlensäure 0.5583 Grm., Wasser 0.0995 Grm., in Procenten C 65.18, H 4.73.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2HCl$					
Nach O. Schmiedeberg					
und O. Schultzen:					
Berechnet		$2(C_9H_7NO) + HCl$			
		Berechnet	Gefunden		
C....	59.53	66.16	65.16,	65.18	
H ...	4.41	4.59	4.72,	4.73	
Cl...	19.54	10.86	—	—	11.24
N ...	7.71	8.57	—	—	8.80

Ähnlich der salzsauren Verbindung scheint auch die Verbindung der Base mit Oxalsäure eine unbeständige zu sein. Der Oxalsäuregehalt der übrigens schön krystallisirten Substanz war ein viel zu niedriger.

Das Kynurin ist ein Phenol, denn es verliert, mit Zinkstaub erhitzt, seinen Sauerstoff und gibt glattauf Chinolin. Bevor ich diese Hauptreaction ausführlich bespreche, will ich die Versuche angeben, welche unternommen wurden, um den Charakter dieses Phenols zu definiren.

Verhalten dieses Chinolinphenols.

a) Gegen Basen. Erhitzt man geschmolzenes Kynurin mit der berechneten Menge metallischen Kaliums im Wasserstoffstrom, so erfolgt bei höherer Temperatur (das Ölbad zeigte 180°) eine heftige, explosionsartige Reaction, und man bemerkt an Stelle des Kaliums und des Kynurins eine röthlichbraune Krystallmasse, welche in kaltem, absolutem Alkohol leicht löslich ist. Ich vermute bei dieser Reaction ein Chinolinphenolkalium erhalten zu haben,

da Proben der Krystalle auf dem Platinblech verglüht, noch den charakteristischen Geruch des Kynurins entwickelten. Die wahrscheinlich aussichtslose Reinigung und Analyse des Reactionsproductes habe ich noch nicht bewerkstelligt.

Trockenes Ammoniakgas über Kynurin geleitet, bewirkt keine Veränderung.

b) Gegen Acetylchlorid, Chlorphosphor. Acetylchlorid mit bei 120° getrocknetem Kynurin zusammengebracht, vereinigt sich mit diesem unter Zischen und Erwärmung. Erhitzt man eine Zeit lang gelinde und zersetzt dann das überschüssige Acetylchlorid durch Wasser, so erhält man nebst Spuren eines blauen, in Wasser unlöslichen Rückstandes ein gut krystallisirendes Reactionsproduct, welches aber längere Zeit in Berührung mit Wasser sich zersetzt und in Kynurin zurückverwandelt. (Das Reactionsproduct ist übrigens nur als Platindoppelsalz analysirbar.)

Obwohl nicht ganz hiehergehörend, reihe ich die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Kynurensäure an. Erhitzt man getrocknete Kynurensäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so zeigt sich längere Zeit hindurch keine Veränderung, allmählig aber färbt sich die Flüssigkeit schwach carminroth und die Färbung nimmt rasch zu, wenn man die Temperatur durch kurze Zeit auf 140° C. steigert. Es wurde daher das Erhitzen sofort abgebrochen und das überschüssige Anhydrid durch Wasser zersetzt. Die gebildete Essigsäure löst anfangs das Reactionsproduct auf, bei Zusatz von mehr Wasser fällt dasselbe wieder als schwach gefärbter Niederschlag aus der grünlichen Lösung heraus.

Der Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und daraus krystallisirt gab wieder weisse, seidenglänzende Krystalle und bei der Analyse die Zahlen für Kynurensäure.

Erhitzt man Kynurensäure mit Essigsäureanhydrid durch längere Zeit bei 140° , so färbt sich die weisse Krystallmasse bluroth, ballt sich in Klumpen, deren Farbe allmählig in violett übergeht, indessen an den Rändern der Flüssigkeit ultramarinblaue Streifen sichtbar werden und die Flüssigkeit selber bis zur Undurchsichtigkeit tief purpurroth wird. Die Producte dieser tiefer gehenden Einwirkung lassen sich nicht ohne Zersetzung

des einen oder anderen isoliren; als Hauptmasse lässt sich auch nach mehrstündigen Erhitzen bei 140° Kynurensäure abscheiden, daneben in geringer Menge Kryställchen eines indigoblauen Farbstoffes.¹

Die Leichtigkeit, mit welcher Königs das Hydroxyl seiner synthetischen (isomeren) Oxychinolincarbonsäure mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzen konnte² und weiter der Erfolg, den er durch ein Gemisch von Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid am Cinchonin errang,³ bewogen mich, die Versuche mit Chlorphosphor in grösserer Zahl, sowohl an der Kynurensäure als am Kynurin anzustellen. Sie entsprachen den Erwartungen nur in geringen Masse, ergaben aber doch, dass aus Kynurin ein Monochlorchinolin gewonnen werden kann.

Auf Kynurensäure wirkt fünffach Chlorphosphor entweder nicht oder leicht zu heftig ein, dergestalt, dass unter Abspaltung von Kohlensäure ein höher gechlortes Product entsteht. Wendet man aber Königs Gemisch von Phosphorpenta- und Oxychlorid an und unter denselben Kautelen, so bekommt man sofort eine Säure, welche durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, Alkohol namentlich in Essigsäure, sich als neue Verbindung ankündigt. Die so erhaltene Säure ist aber überaus zersetzlich; sie verträgt die nöthige Procedur des Reinigens nicht und färbt sich schon, bei 75° einige Zeit getrocknet, deutlich carminroth. Die Chlorbestimmung lieferte auch keine brauchbaren Zahlen.

Weit günstiger gelang der Versuch am Kynurin. Behandelt man trockenes, reines Kynurin mit dem Chlorphosphorgemisch, und zwar auf 1 Theil Kynurin, 2 Theile Phosphorpentachlorid und 6 Theile Phosphoroxychlorid, so findet unter lebhaften Aufschäumen eine reichliche Entwicklung von Salzsäuredämpfen statt, wobei das Kynurin unter Erwärmen sich löst. Nachdem das stärkere Schäumen vorüber war, wurde eine Zeit lang bei 80°, hierauf kurz auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und filtrirt. Das Filtrat zeigte auf

¹ Einen Farbstoff von ähnlichem Aussehen besitze ich bereits in grösserer Mngde durch Prof. Schneider, welcher denselben beim Bromiren der Kynurensäure erhalten hat.

² Berichte der d. chem. Ges. XII. S. 100.

³ Berichte der d. chem. Ges. XIII. S. 285.

Zusatz von etwas Wasser eine weisse flockige Trübung, welche sich allmählig als eine gallertige (später gummiartig eintrocknende) Masse am Boden des Gefässes absetzte. Um die durch die Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen gebildete Salzsäure und Phosphorsäure zu entfernen, wurde mit geschlemmtem, reinen, kohlelsauren Blei gesättigt, vom Niederschlag abfiltrirt und bloss mit wenig absoluten Alkohol gewaschen. Schon der Löslichkeit des Chlorbleies wegen ist es geboten, mit möglichst wenig Wasser zu arbeiten, denn das Filtrat lässt sich durch Erwärmen nicht concentriren, ohne sich theilweise zu zersetzen. Um dieser Zersetzung zuvor zu kommen, wurde in einem der ersten Versuche, das mit absoluten Alkohol versetzte Filtrat, nachdem es nochmals mit etwas kohlelsaurem Blei in der Kälte behandelt worden war, sofort mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid ausgefällt. Das Platindoppelsalz des Monochlorchinolins hat nahezu das Aussehen vom Chinolinplatindoppelsalz, es ist lichter gelb als das des Kynurins, und enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es erst bei 100° vollständig abgibt. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, aber nur unter Zersetzung.

Die Lösung des Monochlorchinolins gab, wenn in geeigneter Concentration gearbeitet wurde, gut entwickelte Krystalle; dieselben sind als solche aber nicht oder kaum analysirbar, weil sie bereits während des Trocknens im Vacuum, das mehrere Tage erfordert, sich zersetzen.

Monochlorchinolin scheint mit Alkoholdämpfen ziemlich flüchtig zu sein. Erwärmt man eine wässrige Lösung desselben auf dem Wasserbade, so entwickelt sie einen starken Geruch, der theils an hydrirtes Chinolin, theils an verdünnte Blausäurelösung erinnert. Geschieht das Erwärmen unter Rückflusskühlung, so nimmt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit und im Kühlrohre Öltröpfchen wahr.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

0.2376 Grm. lufttrockener Substanz bei 100° C. getrocknet
verloren 0.0108 Grm. Wasser, in Proc. 4.54.

$2 (C_9H_6NCl. HCl). Pt Cl_4. 2H_2O$	
Berechnet	Gefunden
H_2O —4.64	4.54

0·2268 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben verbrannt 0·2440 Grm. Kohlensäure, 0·0494 Grm. Wasser; in Proc. C = 29·30, H = 2·41.

	$2 (C_9H_6NCl \cdot HCl) \cdot PtCl_4$	
	Berechnet	Gefunden
C	29·22	29·30
H	1·89	2·41

$2 (C_9H_7NO \cdot HCl) Pt Cl_4$ fordert

C 30·76 Proc.
H 2·27 „

Leider zersetzte ich einen grösseren Vorrath dieses reinen Salzes durch den Versuch, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren.¹

Den schlagendsten Beweis für die Auffassung des Kynurins als eines Chinolinphenols lieferte sein bereits erwähntes Verhalten gegen erhitzten Zinkstaub. Um mir die nöthige Menge Destillates zu verschaffen, stellte ich mir das Kynurin nicht eigens dar, sondern destillirte die Säure sofort mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome. Ich habe über diese Reaction bereits im Jahre 1879 (September-Heft der Berichte d. d. chem. Ges.) berichtet und bin nun in der Lage, sie in vollem Umfange zu bestätigen.

Die getrocknete zerriebene Kynurensäure wurde etwa mit der 50fachen Menge vorher reducirten Zinkstaubes innig gemischt und in Portionen von höchstens 5 Grm. vorsichtig erhitzt. Man hält die Temperatur niedrig, bis die Kohlensäure abgetrieben ist; ist dies geschehen, so geht man allmähig zur eben sichtbaren Rothgluth über, wo dann alsbald ein nahezu farbloses Öl überdestillirt. Bei gut geleiteter Reaction erscheinen erst zu Ende der-

¹ Ich erhielt hiedurch hellorangegelbe, krystallwasserfreie Nadeln, deren Verbrennung ergab:

C 40·41 Proc.
H 2·33 „

auf welche Zahlen eine Formel zu rechnen ich einstweilen unterlassen muss.

selben rothgelbe Tropfen. Das Destillat ist dichroistisch. Es wurde mit concentrirter Salzsäure (bis zur Zerstörung stets mitgebildeter Spuren von Pyrrol) gekocht, die salzsaure Lösung dann mit Kalilauge zerlegt und das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das Öl mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet und destillirt. Die Ausbeute betrug 62 Proc. der theoretisch berechneten Menge.

Der erste Tropfen ging bei 233° C. über;¹ das Thermometer stieg aber nach wenigen Augenblicken auf 234° und weiter auf 235°. Bei diesen Temperaturen ging die Hauptmenge des Öles über. Erst als der Kölbcheninhalt bis zur Höhe des Asbestdiaphragmas, mit welchem die seitliche Strahlung der Flamme abgehalten wurde, abdestillirt worden war, also gegen Ende der Destillation, notirte ich 236° C., bei 237° C. wurde die Destillation überhaupt abgebrochen; bar. = 750·1 Mm. Das Chinolin aus Kynurensäure destillirt also innerhalb eines Grades, und zwar zwischen 234° — 235°, corrigirt nach Kopp zwischen 240·37—241·33° bei $b = 750·1$.

Das durch Destillation gereinigte Öl ist wasserhell, stark lichtbrechend wie Schwefelkohlenstoff, leicht beweglich; es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, erzeugt auf dem Papiere einen Fettfleck, der verschwindet, und es erstarrt in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther. Das Öl wird durch Chlorkalk nicht verfärbt; es hat den eigenthümlichen Geruch und den heftig brennendbitteren Geschmack des Chinolin, es ist eine starke Base, von der Zusammensetzung und Moleculargröße



0·2357 Grm. des Öles gaben verbrannt 0·7200 Grm. Kohlensäure und 0·1246 Grm. Wasser; in Procenten: C 83·31, H 5·87.

0·1895 Grm. des Öles gaben N 18·9 CC. bei 21° und 727·35 reducirten bar. d. i. N 0·021106 Grm., in Proc. N 11·13.

¹ Da die Angaben über den Siedepunkt des Chinolins innerhalb eines Intervalles von mehr als 20° schwanken, so gebe ich auch die Constanten des benützten Thermometers: Im schmelzenden Schnee 0°, im Wasserdampf 100·5°, im Naphtalindampf 218° bei $b = 749·7$ Mm.

	C_9H_7N	
	Berechnet	Gefunden
C	83·72	83·31
H	5·42	5·87
N	10·85	11·13

Die Dampfdichtebestimmung, nach Goldschmiedt-Ciamician ausgeführt, ergab:

Substanz 0·0535 Grm.

Angewendetes Quecksilber 1215·1 Grm.; $t = 19^\circ C$.

Temperatur des Ölbades $20^\circ C$.

Ausgeflossenes Quecksilber 301·1 Grm.

Temperatur des erhitzten Bades $258^\circ C$. Aussentemperatur des Quecksilberfadens 74° . Corrigirte Temperatur des Bades $264\cdot60^\circ C$.

Wirksame Höhe der Quecksilbersäule 8·5 Ctm. bar. 745·47.

	Berechnet	Gefunden
D	4·468	4·336

Von den Salzen dieses Chinolins wurde bloss das salzsaure Chinolinplatinchlorid untersucht. Dasselbe hat zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° verliert und ist getrocknet sehr hygroskopisch.

0·3074 Grm. des Salzes verloren bei 100° getrocknet, 0·015 Grm. Wasser, in Proc. 4·87.

	$2(C_9H_7NO \cdot HCl) \cdot PtCl_4 + 2H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H_2O	5·09	4·87

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

0·2811 Grm. des Doppelsalzes gaben verbrannt 0·3327 Grm. Kohlensäure, 0·0672 Wasser; in Proc. C 32·28, H. 2·65.

0·3452 Grm. des Doppelsalzes gaben 14 CC. N, bei $24\cdot3^\circ C$. und 750·94 bar.; d. i. N = 0·0151422 Grm., in Proc. 4·46.

0·3048 Grm. des Doppelsalzes gaben 0·3877 Grm. Chlorsilber, entsprechend Cl in Proc. 31·45.

9·3236 Grm. des Doppelsalzes gaben Pt 0·0945 Grm., in Proc. 29·20.

	$2(C_9H_7NO \cdot HCl) Pt Cl_4$	
	Berechnet	Gefunden
C	32·23	32·28
H	2·38	2·65
N	4·17	4·46
Cl	31·74	31·45
Pt	29·45	29·20

Das Chinolin der Kynurensäure verbindet sich nach mehrstündigen Erhitzen bei 100° im geschlossenen Rohre mit einem Molekül Jodamyl zu Jodamylchinolin, das in Form gelbgrüner metallisch glänzender Krystalle erhalten wird.

0·2645 Grm. der im Vacuum getrockneten Jodverbindung gaben Jodsilber 0·1875 Grm., entsprechend J in Proc. 38·30.

	$C_9H_7N \cdot C_5H_{11}J$	
	Berechnet	Gefunden
J	38·83	38·30

Dieses Jodamylchinolin mit der berechneten Menge Kalilauge durch etwa $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, gab einen reichlichen, blauen Beschlag im Kochkolben und der Niederschlag löste sich in Alkohol zu einem feurigen Blau. Kocht man statt mit Kalilauge mit Ammoniak, so erhält man einen ähnlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, aber sein Blau nähert sich dem des Indigo.

Das Chinolin der Kynurensäure gibt also die Cyaninreaction des Cinchoninchinolins, und es ist dieses ein weiterer Beweis für die Identität beider.

Ohne dem Ergebniss der Oxydation meiner Oxychinolin-carbonsäure vorgreifen zu wollen, scheint doch bereits aus dem Verhalten ihres Hydroxyls gegenüber negativen Atomgruppen oder Elementen mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass ihr Wasserrest im Pyridinkern substituirt sei.

Kynurin mit nasirendem Wasserstoff (aus Natriumamalgam) behandelt, gibt einen gelben, in Alkohol leicht löslichen Körper, nebst geringen Mengen eines rothen Farbstoffes.

Der gelbe Körper scheidet sich zunächst als eine grüne, compacte, in der Lauge unlösliche Masse aus, welche durch Waschen mit verdünnter Essigsäure und Abdunsten ihrer Lösung in Alkohol als gelbes Pulver erhalten wird. Der rothe Farbstoff fällt beim Neutralisiren der Lauge. Der gelbe Körper zeigt nur äusserst schwach basische Eigenschaften. Er ist krystallwasserfrei und schon beim Erhitzen auf 100° etwas flüchtig. Zur Analyse wurde er bei 70° getrocknet.

0.2212 Grm. Substanz gaben 0.5939 Grm. Kohlensäure und 0.130 Grm. Wasser.

0.1998 Grm. Substanz gaben 16.3 CC. N bei 17.7° C. und 766.7 Mm. bar. Daraus berechnet sich die empyrische Formel $C_9H_{10}NO$, welche aber im Hinblick auf den H-Gehalt wohl verdoppelt werden muss, also:

	Berechnet	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C	72.97		73.22
H	6.75		6.54
N	9.45		9.49
O			

Bei Reductionsversuchen in saurer Lösung mittelst Zinn und Salzsäure, welche an der Kynurensäure, am Kynurin und am Chinolin angestellt wurden, lieferte das letztere eine flüssige Base deren salzsaures Salz der Analyse zufolge die Formel $C_9H_{11}N.H Cl$ eines salzsauren Tetrahydrochinolins hat. Die Reaction verläuft ohne die Bildung eines harzigen Nebenproduktes.

Ich habe diese Base bereits im November 1879 erhalten, wollte aber weder Königs¹ noch Wischnegradsky² vorgreifen, der sie durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure vor mir gefunden hatte.

¹ Berichte d. d. chem. G. XII. 1481. XIII. 2312.

² Berichte d. d. chem. G. XII. l. c.

Das Salz krystallisirt in farblosen, ziemlich luftbeständigen langen Nadeln, ist krystallwasserfrei und gab bei der Analyse:

0·2389 Grm. Substanz gaben 0·5568 Grm. Kohlensäure und 0·1585 Grm. Wasser.

0·2751 Grm. Substanz gaben 0·232 Grm. Chlorsilber.

0·2904 Grm. Substanz gaben 22 CC. N bei 19·4° C. und 750·2 Mm. bar.

Gefunden in Proc.	Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl$
C 63·52	63·71
H 7·37	7·07
N 8·37	8·37
Cl 20·85	20·92

Die in meiner vorläufigen Mittheilung angegebene Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Kynurensäure habe ich angesichts der Chlorphosphorversuche nicht weiter verfolgt. Ich halte nunmehr das Reactionsproduct, sowie es nach wiederholtem Umkrystallisiren vorlag, vornehmlich für das schon früher erwähnte, unbeständige salzsaure Kynurin.

Auf das Verhalten der Kynurensäure gegen schmelzendes Ätzkali werde ich aber gelegentlich zurückkommen, weil mir seitdem Zweifel aufstiegen, ob der in kleiner Menge beim Ansäuern der Schmelze ausgefallene braune Körper, den ich nach seinem Schmelzpunkt für unreine Kynurensäure hielt, nicht vielmehr eine neue Säure vorstelle.

Ich glaube diese Abhandlung nicht schliessen zu sollen, ohne eine Frage zu berühren, deren Erledigung für die physiologisch chemische Forschung von grosser Tragweite sein muss. Woher stammt der Chinolinkern der Kynurensäure?

Überblickt man die synthetischen Processe des Thierleibes, welche E. Baumann 1878 ¹ zusammengestellt, so muss man es

¹ Baumann: „Über die synthetischen Processe im Thierkörper.“
Öffentlicher Vortrag zur Habilit. Berlin 1878.

unwahrscheinlich finden, dass ein so hoch zusammengesetzter Körper vom Thierleibe aufgebaut werde. Viel ungezwungener scheint die Annahme, dass der letztere zur Kynurensäure im Wege des Abbaues, d. i. einer Oxydation gelange und dass die Werkstätte jener Base dort zu suchen sei, wo Reductionen im grossen Style vor sich gehen, in der Pflanze.

Es scheint daher die Annahme eine gewisse Berechtigung zu haben, dass die Oxychinolinecarbonsäure, welche im Hundeharn vornehmlich bei einseitiger reichlicher Fleischfütterung sich findet, aus dem Eiweiss stamme, dass also das so hoch zusammengesetzte Molekül des letzteren unter anderen auch einen Kern der Chinolinreihe enthalte.

Ich werde mich bemühen, diese Frage einer Lösung näher zu bringen.
