

## Zur Kenntniss der Kynurensäure.

Von Dr. L. Brieger,

Assistenzarzt der medicinischen Universitäts-Klinik zu Berlin.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaction zugegangen am 10. Dezember 1879.)

In einer Arbeit «Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen im Thierkörper» theilt Baumann<sup>1)</sup> die Beobachtung mit, dass reine Lösungen von Kynurensäure auf Zusatz von Bromwasser einen starken citronengelben Niederschlag geben, der bald krystallinisch wird und aus kochendem Alkohol gereinigt werden kann. Von Herrn Prof. Baumann vor längerer Zeit aufgefordert, diese seine Beobachtung weiter zu verfolgen, konnte ich, durch anderweitige Arbeiten in Anspruch genommen, mich diesem Gegenstande nicht in dem Maasse widmen, als eine rasche Erledigung desselben vielleicht wünschenswerth erscheinen liess. Da nun inzwischen Kretschy<sup>2)</sup> mitgetheilt hat, dass die Kynurensäure in naher Beziehung zum Chinolin steht, und demnach erwartet werden kann, dass die Constitution der Kynurensäure aufgeklärt werde, so habe ich von weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand Abstand genommen und erlaube mir meine bisherigen Resultate vorzulegen.

Jeder Hundeharn giebt mit Bromwasser einen gelben amorphen Niederschlag, der auch beim Stehen nicht krystallinisch wird, sich schwer absetzt und schlecht abfiltrirt, doch lassen sich reine Verbindungen daraus nicht gewinnen. Es war deshalb nothwendig, um die Natur dieser gelben Verbindung kennen zu lernen, Versuche mit reiner Kynurensäure anzustellen. Vertheilt man reine Kynurensäure in kaltem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. I., p. 60.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XII., p. 1673.

Wasser und fügt Bromwasser im Ueberschuss hinzu, so fällt unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein krystallinisches Pulver zu Boden. 1 gr. Kynurensäure lieferte nach mehreren Bestimmungen im Mittel 2,15 gr. des gelben Produkts. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	
Br	68,5	67,7	—	—	%
C	—	—	24,8	24,1	»
H	—	—	1,31	1,38	»

Da sich nun aus diesen Werthen eine einfache Formel nicht berechnen liess, versuchte ich die Darstellung des Bromprodukts auf einem anderen Wege. Ich erwärmte nämlich Kynurensäure auf dem Wasserbade mit Bromwasser so lange bis keine  $\text{CO}_2$ -Abspaltung mehr erfolgte. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel  $\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_4\text{NO}$ .

	gefunden						berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.		$\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_4\text{NO}$
C	23,1	22,7	—	—	—	%	23,3 %
H	1,10	0,9	—	—	—	»	1,0 »
Br	—	—	69,5	69,0	69,1	»	69,1 »

Die abweichenden Werthe von der ersten Darstellung rühren ohne Zweifel daher, dass hier die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung vollständiger von Statten geht. Diese gelbe Bromverbindung enthält Brom in verschiedener Weise gebunden. Durch Alkohol, Erhitzen für sich oder durch fixe Alkalien wird ein Theil des Broms abgespalten, beim Schütteln mit kaltem Wasser hingegen wird Brom nicht frei. Setzt man aber zu dem im Wasser vertheilten Niederschlage etwas Jodkaliumstärke, so tritt augenblicklich blaue Färbung ein. Aus allediesem geht hervor, dass hier eine sehr lockere Bindung eines Bromatoms stattfindet, und es scheint mir nicht zweifelhaft, dass hier analoge Verbindungen vorliegen, wie die von Baumann und mir<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Bromwasser auf Parakresol gewonnenen. Eine ähnliche Verbindung ist von Benedikt<sup>2)</sup> kürzlich als Tribromphenolbrom beschrieben worden.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XII., p. 804.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. XII., p. 1005.

Das gelbe Bromprodukt löst sich in Alkohol mit gelber Färbung, beim Kochen entweicht Bromäthyl und Bromwasserstoff, indem die gelbe Farbe abnimmt. Aus der etwas verdunsteten Lösung krystallisiren zierliche weisse Nadeln, die durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Sie lösen sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol, gar nicht in Wasser. In fixen Alkalien lösen sie sich und werden durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Durch die Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	27,10	26,88	27,0	—	—	—	%
H	1,66	1,53	1,66	—	—	—	»
Br	—	—	—	59,8	60,29	60,7	»

Diese Werthe stimmen annähernd für eine Verbindung  $C_9 H_4 Br_3 NO$ .

Es war daher möglich, dass ein Gemenge vorlag. Zum Zwecke weiterer Reinigung wurden deshalb nur die ersten Krystallisationen aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, die folgende Bromwerthe gaben:

	I.	II.
Br	62,24	62,9 %

Tribromkynurin verlangt aber 62,8 % Br.

Um mich nun zu überzeugen, ob die erhaltene Verbindung durch Bromirung aus dem Kynurin sich erzielen lasse, versetzte ich in Wasser vertheiltes Kynurin mit Bromwasser. Es fiel dabei ein flockiger Niederschlag aus, der nicht krystallinisch wurde, im Uebrigen aber grosse Aehnlichkeit mit der aus Kynurensäure gewonnenen gelben Verbindung zeigte. Durch Kochen mit Alkohol wurde daraus Brom abgespalten. Man erhält dann eine verfilzte Krystallmasse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol blendend weiss wird. Die Analyse dieses Produkts gab gut stimmende Zahlen für Tribromkynurin.

	gefunden.					berechnet für $C_9 H_4 Br_3 NO$
	I.	II.	III.	IV.		
C	28,7	28,57	28,4	—	%	28,2 %
H	1,56	1,31	1,64	—	»	1,0 »
N	—	—	—	4,4	»	3,9 »

Mit Salzsäure geht Kynurensäure auch eine Verbindung ein, die durch Wasser leicht in Salzsäure und Kynurensäure zerlegt wird. Eine Analyse derselben ergab  $\text{Cl} = 15,6\%$ , es ist diese Verbindung somit als salzsaure Kynurensäure



die  $\text{Cl} = 15,7\%$  verlangt, aufzufassen.

---