

Eine empfindliche Reaktion auf Kynurensäure.

Von
M. Jaffe.

(Der Redaktion zugegangen am 14. April 1883).

Wenn man Kynurensäure in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure und chloresurem Kalium versetzt und auf dem Wasserbade oder vorsichtig über freiem Feuer zur Trockne abdampft, so erhält man einen röthlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak sich zunächst braun-grün, nach kurzer Zeit aber smaragd-grün färbt. Die Intensität der Färbung nimmt beim Stehen an der Luft erheblich zu. Beim Erwärmen geht die grüne oder blau-grüne Farbe in einen schmutzig-violetten Ton über.

Diese Reaktion gelingt noch mit minimalen Quantitäten trockener Kynurensäure; sie fällt um so schöner aus, je reiner die letztere, doch lässt sie sich auch mit der gefärbten rohen Säure, wie sie direkt aus dem Harn gewonnen wird, mit grösster Deutlichkeit anstellen.

Kein anderer Bestandtheil des normalen Harns gibt bei der Oxydation mit ClH und chloresurem Kalium ähnliche Farbenerscheinungen. Die letzteren sind deshalb für die Erkennung der Kynurensäure in kleinen Mengen gut zu verwerthen, um so mehr, als bisher anderweitige charakteristische Reaktionen dieser Säure, wenn man von ihrer Schwerlöslichkeit, der Krystallform des Barytsalzes, dem von Hofmeister ¹⁾ beschriebenen Verhalten gegen Phosphorwolframsäure absieht, nicht bekannt geworden sind.

Die bei der beschriebenen Reaktion entstehenden Umwandlungsprodukte lassen sich leicht in grösseren Quantitäten darstellen, wenn man folgendermassen verfährt:

Einige Gramm Kynurensäure werden mit ziemlich viel reiner ClH verrieben, in einem Kolben bis nahe zum Kochen erhitzt, alsdann chloresures Kalium in kleinen Portionen unter fortgesetztem Erwärmen hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald roth, während die in ihr suspendirte Kynurensäure sich allmählig in eine orangefarbenene, in Aether leicht lösliche Masse umwandelt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. V, S. 70.

Man hört mit dem Zusatze des chlorsauren Kaliums auf, sobald keine unveränderte Kynurensäure mehr zu erkennen ist und eine Probe des Reaktionsproduktes sich ohne Rückstand in Aether auflöst. Für 2 gr. Kynurensäure sind hierzu etwa 3 gr. Kaliumchlorat oder etwas mehr erforderlich.

Der Kolbeninhalt wird nunmehr mit etwas Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Produkt ist von orangegelber Farbe, krystallinisch, in Wasser, selbst in kochendem nahezu unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

In dünner Schicht mit NH_3 übergossen, färbt es sich erst mahagonibraun, allmählig aber dunkelgrün, später fast schwarz-blau.

Noch schöner treten diese Färbungen auf, wenn man einen mit concentrirter alkoholischer Lösung getränkten und dann getrockneten Streifen von Fliesspapier mit NH_3 befeuchtet. Kali oder Natronlauge, in geringerem Grade auch kohlen saure Alkalien geben ebenfalls Braunfärbung, die aber viel schwieriger und unvollkommener in Grün übergeht. Behandelt man die grün gewordene Masse mit Schwefelammonium, so wird sie allmählig entfärbt.

Die weitere Untersuchung hat nun ergeben, dass das gelbe Produkt, welches bei der Einwirkung von ClH und chlorsaurem Kalium auf Kynurensäure entsteht, ein Gemenge verschiedener chlorhaltiger Substanzen darstellt, welche durch die gebräuchlichen Lösungsmittel, Alkohol, Aether u. s. w. nicht getrennt werden können. Die alkoholische Lösung zersetzt sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen unter beständiger Chlorentwickelung (erkannt an der Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleister).

Dagegen gelingt es leicht, durch Umkrystallisiren aus Eisessig eine reine Substanz zu isoliren, welche offenbar der Hauptbestandtheil des Rohproduktes ist und nach den Ergebnissen der Analyse als Tetrachloroxykynurin aufgefasst werden muss.

Löst man das Rohprodukt in heissem Eisessig so, scheidet sich beim Erkalten diese Verbindung in schönen, gelbgefärbten, blättrig krystallinischen Massen aus, die nach

1—2maligem Umkrystallisiren. Waschen mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser, rein erhalten werden. Aus der essigsauren Mutterlauge gewinnt man einen weiteren Antheil durch Fällung mit Wasser in gelben Nadeln, stark verunreinigt mit einer Substanz, welche sich als opalisirende, nach längerer Zeit sich theilweise zu Flocken verdichtende Trübung ausscheidet.

Die reine Verbindung zeigt folgende Eigenschaften: Sie ist in Wasser unlöslich, in Aether, sowie in Alkohol löslich, jedoch viel schwieriger als das Rohprodukt, so dass man sie ohne wesentlichen Verlust mit kaltem Alkohol auswaschen kann.

Aus Eisessig krystallisirt sie bei schneller Ausscheidung in intensiv gelben Blättchen, bei langsamer Ausscheidung in orangefarbenen dicken Prismen.

Die Substanz ist sehr beständig, sie zersetzt sich weder im trockenen Zustande noch in alkoholischer Lösung (in letzterer jedenfalls ausserst langsam).

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 179° C. (uncorrigirt). Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie grösstentheils unzersetzt.

Wenn man die Verbindung, in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitet, oder einen damit imprägnirten Fließpapierstreifen mit NH_3 befeuchtet, so treten die oben beschriebenen Farbenveränderungen auf, jedoch langsamer und schwächer, wie in dem Rohprodukt.

In verdünnter Kali- oder Natronlauge, sowie in kohlensauren Alkalien löst sich die Substanz mit gelber, beim Stehen mehr und mehr verblassender Farbe; die alkalische Lösung wird durch Säuren zunächst fast entfärbt, allmähig scheidet sich aber wieder ein gelber Bodensatz aus.

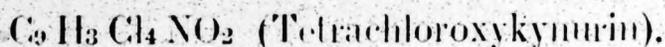
Auch in sehr verdünntem wässrigen Ammoniak beobachtet man vorübergehend klare Lösung, die sich aber alsbald trübt und weiterhin grünlich färbt.

Die Substanz enthält kein Krystallwasser.

Die Analysen, ausgeführt mit Material verschiedener Darstellung, ergaben folgende Werthe: Der C- und H-Gehalt wurde durch Verbrennen mit Bleichromat und nachfolgendes Durchleiten von Sauerstoff, der N-Gehalt ebenfalls durch Verbrennen mit chromsaurem Blei, das Chlor durch Erhitzen mit reinem Aetzkalk bestimmt:

1. 0,2640 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,3555 CO₂ und 0,0372 H₂O, entspr. 36,72% C und 1,56% H.
2. 0,2585 gr. Substanz bei 105° getrocknet, gaben 0,3478 CO₂ und 0,0310 H₂O, entspr. 36,69% C und 1,33% H.
3. 0,298 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 11,5 cc. N bei 21,7° C. und 775,5 mm. Hg, entspr. 4,46% N.
4. 0,2410 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 9,4 cc. N bei 15,5° C. und 737,0 mm. Hg, entspr. 4,41% N.
5. 0,200 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,3800 AgCl entspr. 47,0% Cl.
6. 0,2100 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,4006 AgCl, entspr. 47,2% Cl.

Diese Zahlen stimmen am besten zu der Formel:



Gefunden:

	1.	2.	Verlangt:
C	36,72	36,69	C 36,12
H	1,56	1,33	H 1,00
N	4,46	4,41	N 4,68
Cl	47,0	47,2	Cl 47,4

Mit dieser Formel stehen auch die übrigen Merkmale der Verbindung in gutem Einklang; ihre Löslichkeit in verdünnten Aetz- und kohlen-sauren Alkalien beweist, dass sie saure Eigenschaften besitzt, was bei der Anwesenheit von vier Atomen Chlor und der Hydroxylgruppe in ihrem Molecül leicht erklärlich ist.

Es wurde schon erwähnt, dass das Tetrachloroxykynurin zwar das Hauptprodukt, jedoch nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Kynurensäure ist.

An der intensiven Grün-, resp. Blaufärbung, welche Ammoniak bei der oben beschriebenen Reaktion hervorruft, scheint es sogar in geringerem Grade beteiligt zu sein, als die Nebenprodukte, mit deren genauerer Untersuchung ich mich weiterhin zu beschäftigen gedenke.

Zum Schluss möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die kürzlich von Brieger¹⁾ beschriebenen Bromderivate der Kynurensäure mit Ammoniak keine Grünfärbung geben.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. IV, S. 89.