

242. M. Jaffe: Ueber die Urocaninsäure.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Vor Kurzem beschrieb ich in diesen Berichten (VII, No. 18) eine neue, schön krystallisirende Verbindung, welche ich als regelmässigen Bestandtheil und in beträchtlichen Quantitäten in dem Harn eines Hundes angetroffen hatte. — Die Substanz, deren Analyse zu der Formel $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$ geführt, zeigte sowohl die Eigenschaften einer Säure, als die einer Base; unter den durchweg gut krystallisirenden Verbindungen mit Mineralsäuren hob ich das salpetersaure Salz als besonders charakteristisch hervor wegen seiner Schwerlöslichkeit und der Eigenthümlichkeit seiner Formen.

Da ich dem neuen Körper, für welchen ich die Bezeichnung „Urocaninsäure“ vorzuschlagen mir erlaube, bisher nicht wieder begegnet bin, so habe ich den Rest des früher gesammelten Materials zu einigen Versuchen benutzt, über deren Resultate ich in aller Kürze berichten will. —

Die Urocaninsäure schmilzt, wie ich bereits angegeben, bei 212° — 213° C. unter stürmischer Gasentwicklung zu einem gelbbraunen Oel, welches beim Erkalten zu einer glasigen, durchscheinenden, grünlich fluorescirenden Masse erstarrt. Führt man die Erhitzung mit etwas grösseren Mengen in einem Kölbchen aus, so bemerkt man, wie mit dem Beginne des Schmelzens ein Beschlag von Wasser an den kälteren Theilen des Gefässes auftritt. Das entwickelte Gas, über Quecksilber aufgefangen (nachdem die Luft aus dem Kolben durch einen Strom trockener CO_2 entfernt ist) wird durch Aetzkali vollständig absorbirt, besteht somit aus reiner CO_2 .

In dem geschmolzenen Kolbenrückstande wies die Untersuchung als einziges Umwandlungsprodukt eine starke Base nach, welche ich Urocanin nennen möchte. Die Masse wurde mit Alkohol aufgenommen, worin sie sich leicht und vollständig löst; die braune, alkoholische Lösung konnte durch Thierkohle nur wenig entfärbt werden; auf dem Wasserbade verdampft, trocknete sie zu einem zähen Syrup ein, der allmählig wieder glasartig wurde, ohne auch nach längerem Stehen zu krystallisiren.

In kaltem Wasser ist die Base sehr schwer löslich, die Lösung reagirt auf Lackmus stark alkalisch; die heisse, wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig trübe und lässt die Substanz allmählig in leicht zerfliessenden, amorphen Flocken fallen; in derselben Form scheidet sie sich aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren bei Zusatz von Alkalien aus. Auch aus Aether, der nur wenig löst, konnte ich sie nicht krystallisirt erhalten.

Die Verbindungen mit Mineralsäuren sind durchweg in Wasser leicht löslich; sie werden durch Thierkohle fast farblos, liessen sich

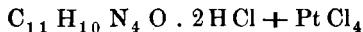
aber bisher ebenso wenig wie die freie Base in krystallinischem, für die Analyse geeigneten Zustande darstellen. Bei der geringen Quantität des mir noch zu Gebote stehenden Materials verzichtete ich auf weitere Versuche in dieser Richtung und beschränkte mich auf die Analyse des Platindoppelsalzes, welche über die Zusammensetzung der neuen Base befriedigenden Aufschluss gab.

Das Doppelsalz wird durch Zusatz von PtCl_4 zu der wässrigen Lösung des salzsauren Urocanins als hellgelber, anfangs amorpher Niederschlag erhalten, welcher bei längerem Stehen allmählich krystallinisch wird und sich dabei in ein schwereres, rothes Pulver verwandelt, welches unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln zusammengesetzte Kugeln zeigt. Die Umwandlung in den krystallinischen Zustand erfolgt, wie es scheint um so schneller und vollständiger, einen je grösseren Ueberschuss von PtCl_4 man zur Fällung benutzt hatte. In der chemischen Zusammensetzung sind, wie die unten folgenden Analysen lehren, die amorphe und die krystallinische Modification nicht verschieden.

Das Urocaninplatinchlorid ist in Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich; in heissem Wasser schmilzt es zu einer rothbraunen, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit.

Das Salz ist ungemein hygroskopisch und lässt sich bei $110-120^\circ$ zwar vollständig, aber nur schwer und langsam trocknen. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen gab keine übereinstimmenden, auf Krystallwasser zu berechnenden Zahlen.

Die Analysen des trocknen Urocaninplatinchlorids führten zu der Formel:



wonach dem Urocanin die Zusammensetzung $\text{C}_{11} \text{H}_{10} \text{N}_4 \text{O}$ zukommt.

Die Analysen¹⁾ No. 1, 2, 5 und 6 wurden mit grösstentheils amorphen,

No. 3, 4 und 7 dagegen mit durchweg krystallisirtem Material einer anderen Darstellung ausgeführt.

1) 0.1117 bei 115° getrocknet gaben 0.0349 Pt = 31.24 pCt.

2) 0.1305 - 115° - - - 0.0405 Pt = 31.03 -

3) 0.1696 - 115° - - - 0.0534 Pt = 31.48 -

4) 0.1992 - 115° - - - mit Aetzkalk verbrannt

0.2770 Ag Cl = 34.39 pCt. Cl,

5) 0.2062 bei 115° getrocknet gaben mit Aetzkalk verbrannt

0.2815 Ag Cl = 33.77 pCt. Cl,

6) 0.3085 trocken gaben mit Bleichromat und O verbrannt

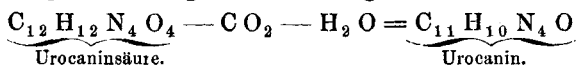
¹⁾ Dass der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, erklärt sich wohl aus der ungemein hygroskopischen Beschaffenheit der Platinverbindung.

0.2439 CO₂ und 0.0828 H₂O = 21.23 pCt. C und 2.98 pCt. H,

7) 0.3970 gaben mit Bleichromat verbrannt 0.3074 CO₂ und 0.0950 H₂O = 21.12 pCt. C und 2.65 pCt. H.

Berechnet		Gefunden		
C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O · 2 H Cl Pt Cl ₄		I.	II.	
C	21.07 pCt.	C	21.23	21.12
H	1.9 -	H	2.98	2.65
Cl	34.0 -	Cl	33.77	34.30
Pt	31.51 -	Pt	31.24	31.48 31.03.

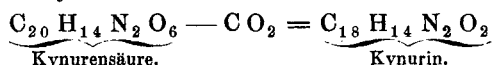
Das Urocanin entsteht aus der Urocaninsäure, deren obige Formel nunmehr wohl verdoppelt werden muss, unter Abspaltung von CO₂ und H₂O nach folgender Gleichung:



Die Umwandlung erfolgt fast quantitativ, wie folgender Versuch lehrt:

1.1415 Grm. trockener Urocaninsäure gaben nach dem Schmelzen 0.798 Grm. Rückstand = 90.2 pCt. der theoretischen Menge (berechnet 0.885 Grm.)

Indem ich mir weitere Untersuchungen über die neue Base und ihre Muttersubstanz vorbehalte, möchte ich zum Schluss noch auf die Analogie hinweisen, welche bei wesentlicher Verschiedenheit in den sonstigen Eigenschaften zwischen der Urocaninsäure und einem anderen Bestandtheil des Hundeharns, der Kynurensäure besteht. Die Kynurensäure geht, wie wir aus den Untersuchungen von Schmiedeberg und Schultzen wissen, ebenfalls unter Abspaltung von CO₂ in eine Base über, das Kynurin.



Königsberg i. Pr., Medic.-chemisches Laboratorium.

243. F. Beilstein: Ueber Dichlorbenzoësäure.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Nachdem durch Kuhlberg's und meine Versuche¹⁾ nachgewiesen war, dass beim Chloriren der Benzoësäure dieselbe α -Dichlorbenzoësäure entsteht, wie aus Parachlorbenzoësäure oder durch Oxydiren von Dichlortoluol, so musste natürlicherweise das Chloriren

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 155, 13. Zeitschr. f. Chem. 1870, 417. Vergl. diese Berichte VIII, 435.