

leichte Aufblättern der glas- bis perlmutterglänzenden Masse sind selbst für ein wenig geübtes Auge werthvolle Merkmale der Reinheit, und diese fehlten auch hier nicht. Der Schmelzpunkt lag bei mehreren Präparaten bei 59.8° (uncorr.) und stimmt also mit der Angabe von Heintz (59.9° uncorr.) so genau als möglich überein. Berücksichtigt man diese Uebereinstimmung, ferner die zu beiden Synthesen verwandten Materialien, und besonders die bisherige Isomerielosigkeit der höheren Fettsäuren sowie die Identität der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Undecylsäuren, so ist auch diejenige der beiden Margarinsäuren wohl nicht zweifelhaft. Die Margarinsäure siedete unter einem Druck von ca. 100 mm bei 277° . —

Die Reihe der Fettsäuren ist in Folge der hier mitgetheilten Synthesen und Darstellungsmethoden bis zur Stearinsäure hinauf vollständig und auch auf allen ihren Punkten mit grosser Leichtigkeit zugänglich. Diese mehr präparativen Resultate fordern auf der einen Seite weitere praktische Ausbeutung bei der Untersuchung vegetabilischer und animalischer Substanzen, andererseits wird nunmehr die Möglichkeit, eine homologe Reihe mit ihren Derivaten in theoretischer Richtung einlässlicher zu untersuchen, früher oder später zu einer umfassenden und voraussichtlich nutzenbringenden Ausführung gebracht werden können.

Basel, Universitätslaboratorium, Juli 1879.

429. M. Kretschy: Ueber Kynurensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Kynurensäure wurde von ihrem Entdecker Liebig, dann von Schneider, endlich auch von Schmiedeberg und Schultzen in Untersuchung gezogen. Ihre Constitution ist bisher so gut wie unaufgeklärt. Schneider berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{10}H_9NO_3$, die letztgenannten Autoren nehmen $C_{20}H_{14}N_2O_6$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der Säure. Diese Formel, halbirt, unterscheidet sich von der Schneider'schen nur um H_2 . Die Gründe zur Verdoppelung entnehmen sie den Analysen der Platindoppelverbindung und der Dampfdichte einer glatt durch Kohlensäureabspaltung aus der Kynurensäure entstehenden Base, des Kynurins. Diese Dampfdichte ist nur ganz nebenbei erwähnt, irgend welche Zahlen oder Belege finden sich in der sehr fragmentarischen Mittheilung nicht. Am Schlusse derselben bemerken die Verfasser, dass die Kynurensäure und das Kynurin nach ihren Formeln und ihren Reactionen mit Sicherheit der aromatischen Reihe angehören müssen. Irgend einen thatsächlichen Beweis für diese Behauptung führen sie nicht an.

Durch die Güte des Hrn. Hofrath Schneider in den Besitz einer grösseren Menge dieser kostbaren Substanz gesetzt, habe ich nun mehrfache Versuche angestellt um über ihre Verhältnisse Aufklärung zu erhalten.

Schmilzt man Kynurensäure mit einem grossen Ueberschusse von Kali in der Silberschale, so wird die Masse anfangs schön grün und beginnt zu schäumen ohne Spur einer Ammoniakentwicklung. In diesem Stadium gezogene Proben lassen beim Ansäuren unveränderte Kynurensäure herausfallen. Schmilzt man stärker, so wird auch das Schäumen stärker, der Schaum selbst zäher, die Farbe der Schmelze ändert sich in Braun und wird je länger der Versuch dauert um so dunkler. Auch in diesem Stadium ist eine Bildung von Ammoniak nicht wahrzunehmen. Beim Ansäuren fallen nicht sehr bedeutende Mengen eines braunen, schmierigen, dunkelgefärbten Körpers heraus, der wohl noch etwas Kynurensäure enthält; im Filtrate finden sich kaum Spuren von organischer Substanz. Der grösste Theil der Säure ist also verbrannt. Ein Zwischenprodukt, das den aromatischen Kern in irgend einer fassbaren Form enthalten hätte und wie es, falls die Kynurensäure wirklich den aromatischen Verbindungen zugezählt werden müsste, bei dieser Reaction wohl zu erwarten gewesen wäre, hatte sich nicht gebildet.

Beim Erhitzen von Kynurensäure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 240° erhält man unter Kohlensäureabspaltung ein fast sauerstofffreies, in Wasser leicht lösliches, prächtig krystallisirendes salzsaures Salz, welches, mit Kalk destillirt, ein Oel abschied, dessen Geruch und basischer Charakter lebhaft an Chinolin erinnerte.

In der Hoffnung, die in der Salzsäurereaction erhaltene Base völlig sauerstofffrei zu bekommen erhitzte ich Kynurensäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome und bekam sofort fast ganz reines Chinolin. Die Reaction verläuft recht glatt und auch gut verfolgbar. Ihren Beginn kündigt eine reichliche Kohlensäureentwicklung an. Man erhitzt dann stärker und alsbald kommen schwere, schwach röthlich gelbe Tropfen und Dämpfe, welche die vorgeschlagene Salzsäure anfangs gelb, später kirschroth färben. Wenig einer kohligen Masse bleibt im Rohre.

Das Oel, mittelst wasserfreien Aethers vom Wasser getrennt und mit geschmolzenem Aetzkali getrocknet, hat nun die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Chinolins. Schon nach einmaligem Destilliren zeigte es den völlig constanten Siedepunkt von $235-236^{\circ}$, gab mit Salzsäure ein in dünnen Nadeln schwer krystallisirendes Salz und dieses die bekannten Niederschläge mit Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid etc. wie salzsaures Chinolin. Ich habe das Platindoppelsalz analysirt und gefunden:

	Versuch	$((C_9H_7N.HCl)_2 + PtCl_4$
C	32.27	32.23
H	2.65	2.38
N	4.48	4.17
Cl	31.45	31.75
Pt	29.20	29.45.

Die Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation ist gut, ich fand sie bis zu 65 pCt. der theoretischen Menge. Ich unterlasse es einstweilen, die naheliegenden Beziehungen zwischen Kynurensäure und Chinolin auseinander zu setzen und hoffe in Bälde dieser Notiz eine ausführliche Mittheilung folgen lassen zu können, der ich auch die definitive Feststellung der Formel der Kynurensäure vorbehalte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

430. J. M. van Bemmelen: Ueber den Zustand der Alkaliphosphate in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XI, 2230 schrieb ich: „In den verdünnten Lösungen alkalisch reagirender Salze kann man einen theilweise dissociirten Zustand annehmen (Borate, Phosphate und Carbonate), es scheint solches aus den calorimetrischen Bestimmungen von Thomsen und Berthelot hervorzugehen ¹⁾“. Wenn dem so ist, müssen die Diffusionserscheinungen einen schnelleren Durchgang des Natrons beim Salze Na_3PO_4 anzeigen, während NaH_2PO_4 unverändert diffundiren muss.

Bei Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 kann eine geringe Dissociation vorkommen.

Die Versuche wurden mit einem Dialysator gemacht, wie sie im hiesigen physiologischen Laboratorium bei Prof. Heynsius im Gebrauch sind ²⁾. Bei allen Versuchen waren 100ccm Salzlösung im Dialysator und 1000ccm draussen.

¹⁾ In den landwirthl. Versuchstat. XXIII, S. 268 schrieb ich (August 1878) noch: „Ist es nicht wahrscheinlich, dass die Wärmemenge bei Bildung von Na_3PO_4 aus Na_2HPO_4 und $NaOH$, in verdünnter Lösung auch darum geringer ist als bei Bildung von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , weil einzelne Moleküle Natron frei bleiben. Vorläufige Diffusionsversuche haben mir eine Zersetzung des Na_3PO_4 ergeben.“ (Irrthümlich steht hier Na_2HPO_4). Diese Versuche waren schon veröffentlicht in der Dissertation von Hrn. P. H. B. Ingenhous. Leiden 1877, S. 51—55. Seitdem hat Hr. A. Kossel (der davon natürlich keine Kenntniss hatte) Diffusionsversuche veröffentlicht über Na_3PO_4 und Na_2HPO_4 im Maihefte dieses Jahrganges der Zeitschr. für physiol. Chemie III, S. 207—211.

²⁾ Ein viereckiges Bückchen aus Pergamentpapier, um einen Rahmen von Glasstäben befestigt, wobei die Diffusion sowohl von der Seite als durch den Boden stattfindet. Die Phosphorsäure wurde mit Uranlösung bestimmt und mitunter die