

332. F. Beilstein: Ueber die Metall-Derivate des Cyanamids.

(Eingegangen am 9. October.)

In Band VI, S. 656 (Heft 10) dieser Berichte beschreibt Herr E. Mulder das Silber- und Kupfersalz des Cyanamids. Geuther und ich haben diese Verbindungen schon vor längerer Zeit (1858) untersucht und ausführlich beschrieben (Ann. Chem. Pharm. 108, 94). Seitdem sind unsere Beobachtungen in alle Lehrbücher übergegangen (Fittig, organische Chemie S. 197; Geuther, Lehrbuch der Chemie S. 194; Gmelin, Handbuch der Chemie, Suppl. I. S. 195 u. s. w.).

333. F. Baumstark: Untersuchungen über die Cholsäure.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. October.)

Im Folgenden erlaube ich mir, Mittheilung zu machen über den ersten Abschnitt einer Untersuchung über die Cholsäure, welche mich schon längere Zeit beschäftigt. Zunächst muss ich für diese und die nächsten Mittheilungen bemerken, dass ich dem fast gänzlichen Mangel an charakteristischen Erkennungsmitteln für die Reinheit und chemische Constanz der zu untersuchenden Substanzen durch sehr oft wiederholte Versuche glaube begegnet zu sein und auf diesem Wege an dem so wenig erfreulichen Material, das so manche bereits zurückgeschreckt, einige Resultate erzielt zu haben. Demgemäss sind die analytischen Belege, wie ich sie hierin gebe, Durchschnittswerthe von mehreren, aber in ihren Resultaten sehr nahe aneinander liegenden Analysen.

Die Cholsäure ist eine einbasische, aber zweiatomige Säure. Dies ergab die Untersuchung der Aether derselben, nachdem schon zur Genüge constatirt, dass nur die Möglichkeit vorhanden, ein H durch Metall im Atomcomplex $C_{24}H_{40}O_5$ zu ersetzen. Zu dem Folgenden muss ich bemerken, dass ich mich im Widerspruch mit einigen Angaben Hoppe-Seyler's ¹⁾ befinde.

Cholsäureäthyläther $C_{24}H_{39}(C_2H_5)O_5$. Dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Cholsäure in Aethylalkohol, Füllen mit Wasser, Behandeln des Gefällten mit Sodalösung in der Wärme und Aufnahme des nicht von Soda Gelösten in Aether. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine zunächst weiche, schmierige Masse, die über Schwefelsäure bei sehr häufigem Umrühren zu einem colophoniumartigen Harze austrocknete. In Wasser unlöslich, in

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 89, 272.

Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Alkalien in der Kälte und kohlen saure Alkalien in der Wärme nahmen nichts durch Säuren wieder Fällbares auf. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.4	71.2
H	11.2	11.0

Mit Natronlauge auf 120° im Rohre erhitzt, lieferte die Verbindung cholsaures Salz und Aethylalkohol.

Hoppe-Seyler beschreibt den Aethyl- und Methyläther der Cholsäure als wohlkrystallisirende Verbindungen. Ich konnte niemals Krystallisationsfähigkeit beobachten, weder bei dem Aethyl-, noch bei dem Methyläther, auch wenn ich genau nach Hoppe's Angaben arbeitete. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Zweitens führt Hoppe-Seyler an, dass der von ihm untersuchte Aethyläther beim Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak bis 120° kein Amid, sondern nur das Ammoniumsalz liefere. Die von mir untersuchte Verbindung liefert mit weingeistigem Ammoniak auf 120° erhitzt so glatt das Amid, dass nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und des Weingeistes Nichts mehr von Wasser aufgenommen wird.

Das Cholamid $C_{24}H_{39}O_4 \dots H_2N$ ist eine harzige, gelbliche Masse, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	70.6	70.8
H	10.2	10.0
N	3.5	3.4

Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist vollständig identisch mit derjenigen, welche man erhält, wenn man cholsaures Ammonium im Oelbade so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt. In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter, indem das Amid nicht unzersetzt destillirbar ist.

Beim Erhitzen der Cholsäure oder des Cholsäureäthyläthers mit Chloräthyl gelang es mir nicht, ein zweites Mal Aethyl einzuführen. Ebenso gelang es mir auch nur das Acetyl-Radical einmal einzuführen. Wurde dagegen der Aethyläther am Rückflusskühler einige Stunden im Wasserbade mit Chlorbenzoyl erhitzt, so wurde erhalten der

Cholsäurebenzoyläthyläther $C_{24}H_{38}(C_2H_5)(C_7H_5O)O_5$. Reinigung ganz dieselbe, wie beim Aethyläther; nur wurde der Aether noch längere Zeit auf 130° erhitzt, um sicher alle noch zurückgehaltene Benzoesäure zu entfernen. Harzige Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	73.4	73.3
H	8.8	8.9

Die Verbindung lieferte beim Erhitzen mit Alkalien neben cholsaurem Salze benzoesaures Salz und Aethylalkohol.

Wenn ich, wie ich glaube, in der Kürze hiermit gezeigt habe, dass die Cholsäure zu den im Organismus so häufig vorkommenden Verbindungen gehört, die sich dadurch auszeichnen, dass sie, je nachdem es nothwendig, Verwendung finden können, bald nach der sauren, bald nach der alkoholisch-basischen Seite, wie z. B. die Milchsäure, so geht die Analogie mit Letzterer noch weiter:

Die Dilactylsäure entspricht der Choloidinsäure.

Wenn die Existenz der Letzteren auch in Frage gestellt worden ist, so glaube ich doch dem widersprechen zu müssen, weil ich wiederholt bei Untersuchung der Produkte der gemässigten Oxydation der Cholsäure eine Verbindung in Händen gehabt habe, deren analytische Belege und sonstige von der Cholsäure und ihren Salzen abweichende Eigenschaften mich bis jetzt berechtigen, sie als Choloidinsäure anzusprechen. Doch halte ich mit einem ganz bestimmten Urtheil noch zurück, da nach dieser Richtung die Schwierigkeiten der Arbeit durch das auf ihrer Zweiatomigkeit beruhende Condensationsvermögen der Cholsäure zu bedeutend wachsen. Eine mir wiederholt hierbei vorgekommene Säure kann z. B. nach den Metallbestimmungen ihrer Salze nicht weniger als 96 Atome C enthalten, also eine viermalige Aneinanderlagerung der Cholsäure darstellen.

Dem Lactid entspricht das Produkt der trockenen Destillation der Cholsäure, welches ich schon vor der Untersuchung der Aether als eine anhydridartige Verbindung erkannte, entgegenstehend den früheren Beobachtungen, und über das ich schon einmal in medicinischen Kreisen Mittheilung machte. Dieses und die Destillationsprodukte der cholsauren Salze führten mich immer auf eine Verbindung, welche alle Reactionen, ohne Ausnahme, des Phenylalkohols zeigte, ohne dass es mir trotz sehr vieler Versuche bis jetzt gelungen wäre, die gleichmässige Bildungsweise derselben zu erzielen und analytisches Material zu sammeln.

Meine nächste Mittheilung wird sich erstrecken auf die Produkte der langsamen Oxydation der Cholsäure und der trockenen Destillation derselben und ihrer Salze. Bei Letzterer hoffe ich besonders Aufschluss zu erhalten über die Constitution des Säure-Radicals durch einen Kohlenwasserstoff, welcher übergeht, wenn man ein cholsaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterwirft.

Greifswald, den 7. October 1873.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.