

**353. H. Tappeiner: Vorläufige Mittheilung über die Cholsäure.**

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die jüngst erschienene Mittheilung von Hrn. F. Baumstark: „Untersuchungen über die Cholsäure“<sup>1)</sup> veranlassen mich, über den jetzigen Stand meiner Arbeiten über denselben Gegenstand eine kurze Mittheilung zu machen.

Meine Arbeiten über die Cholsäure<sup>2)</sup> begannen zu Anfang vorigen Semesters mit der Darstellung des schon von Hoppe-Seyler beschriebenen Aethyläthers der Cholsäure. Durch Behandlung desselben mit Acetylchlorür hoffte ich dann das Dasein und die Anzahl von Hydroxylen in der Cholsäure endgültig festzustellen. Zur Darstellung des Aethyläthers verfuhr ich Anfangs genau nach den Angaben Hoppe-Seyler's; es gelang mir indess auch nach wiederholten Versuchen nicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten.

Ich hatte anfangs, da Hoppe-Seyler nicht angiebt, wie lange er die alkoholische Lösung der Cholsäure der Einwirkung der Salzsäure ausgesetzt hielt, dieselbe nach der Sättigung mit Salzsäure ungefähr einen halben Tag stehen lassen. Die Erfolglosigkeit dieser Versuche veranlasste mich, die Zeit der Einwirkung der Salzsäure zu variiren. Als ich damit bis auf 4 Stunden zurückging, gelang es mir, krystallinische Produkte zu erhalten. Bei diesen neuen Versuchen wurde ich auch mit einem Verfahren bekannt, durch dessen Anwendung die Darstellung und Reinigung des Aethyläthers viel rascher und vollkommener gelingt, als nach dem von Hoppe-Seyler befolgten. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind folgende: Nachdem die alkoholische Lösung der Cholsäure nach der Sättigung mit Salzsäuregas noch 3—4 Stunden stehen gelassen, fällt beim Verdünnen mit Wasser der Aether als schneeweisse milchige Trübung, an den Gefässwandungen als zähflüssiger Ueberzug. Wird hierauf kohlen-saures Natron zugesetzt, so hellt sich die Flüssigkeit bedeutend auf, ohne jedoch vollständig klar zu werden; an der Oberfläche erscheinen schwach gelblich gefärbte zähflüssige Massen, die nach wenigen Minuten in harte krystallinische Klumpen verwandelt sind; auch die Trübung ist verschwunden und hat feinen, in der Flüssigkeit suspendirten Nadelgruppen Platz gemacht. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst, und dieser mit Wasser stark verdünnt. Der Aether fällt als milchige Trübung, die nach halbtägigem Stehenlassen in schneeweisse, lange, oft das ganze Becherglas durchsetzende Nadelgruppen sich verwandelt hat. Am Boden des Gefässes sitzen häufig

<sup>1)</sup> Die Ber. VI, S. 1185.

<sup>2)</sup> Ich schliesse mich dem Vorgange Hrn. F. Baumstark's an, für die Bezeichnung Strecker's „Cholalsäure“ den älteren und in die jetzige Nomenklatur besser passenden Namen Cholsäure zu wählen.

gelbliche, kleine Mengen krystallinischen Aethers einschliessende Massen, von welchen die Krystalle sich leicht mechanisch trennen lassen; allenfalls anhängende Spuren derselben können durch einigemal wiederholtes Auflösen der Krystalle in Alkohol und Fällen mit Wasser nach dem Auskrystallisiren des Aethers leicht entfernt werden. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch einen Theil des von den gelben Massen eingeschlossenen Aethers noch rein.

Die nach dem eben angegebenen Verfahren dargestellte krystallinische Substanz, stimmt mit der von Hoppe-Seyler beschriebenen vollkommen überein und giebt die allgemeinen Reactionen der Aether; zwei damit vorgenommene Analysen stimmten in ihren Resultaten mit der erwarteten Formel überein. Eine Probe davon auf  $140^{\circ}$  C. im Röhrchen erhitzt zeigt beginnende Schmelzung, die bei  $147^{\circ}$  vollendet ist. Die geschmolzene Masse ist gelb gefärbt, hat anfangs ein zähflüssiges Aussehen und wird erst bei  $152^{\circ}$  vollkommen durchsichtig. Nach dem Erkalten erfolgt nur spurenweise krystallinische Ausscheidung; die Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen constant bei  $143^{\circ}$ , erreicht ihre volle Durchsichtigkeit jedoch wieder erst bei  $152^{\circ}$ . Es ist noch ungewiss, ob diese Erscheinungen auf eine Zersetzung des Aethers bei diesen Temperaturen zu schliessen erlauben, da in zwei Proben des reinen krystallinischen Aethers, welche 10 Minuten auf der Temperatur von  $146^{\circ}$  erhalten worden waren nach dem Lösen der Schmelze in Alkohol, Fällen mit Wasser u. s. w. wieder der unveränderte Aether auskrystallisirte.

Ausser diesem Aethyläther der Cholsäure entsteht aber durch die Einwirkung der Salzsäure auf die alkoholische Lösung derselben noch ein zweites Produkt, die schon erwähnten gelben Massen, welche die Krystallisation des Aethers verunreinigen.

Die Variation der Einwirkungszeiten der Salzsäure ergab, dass die Menge dieses Produktes rasch wachse mit der Dauer dieser Einwirkung, dass in demselben Maasse auch dessen Farbe und Consistenz sich ändert, indem es gelber und flüssiger wird, dass endlich die Zunahme dieses Produktes die Krystallisation des Aethers immer mehr verzögert, ja endlich gänzlich aufhebt.

Um ein Beispiel anzuführen, war bei einer bloss zweistündigen Dauer der Einwirkung der Salzsäure von diesem Produkte nur sehr wenig bemerkbar; als ich hingegen die Lösung der Cholsäure einen Tag mit Salzsäure in Berührung stehen liess und sodann nach erwähneter Vorschrift weiter verfuhr, gelang es mir erst nach wochenlangem Zuwarten eine geringe Krystallisation zu bekommen; die grösste Menge verblieb in stark gelb gefärbten zähflüssigen Klumpen am Boden des Gefässes. Auch die Krystallisation des Aethers aus Alkohol wird durch grössere Beimengung dieser Substanz verhindert.

Aus den Ergebnissen dieser Variation der Einwirkungszeiten lässt

sich weiter noch der Schluss ziehen, dass die Entstehung dieses zweiten Produktes zurückzuführen sei auf eine weitergehende Einwirkung der Salzsäure auf den gebildeten Aether, über deren Natur ich indess nur Vermuthungen aussprechen kann. Am wahrscheinlichsten war die Annahme, dass diese in einer Substitution eines oder mehrerer Hydroxyle durch Chlor bestände. Indess gelang mir nicht, in der alkoholischen Lösung dieses Produktes nach mehrstündigem Digeriren mit Natriumamalgam Chlor nachzuweisen. Ich erhielt bei dieser Behandlung Cholsäure.

Die Veränderungen, welche starke Säuren auf Cholsäure hervorbringen, lassen, wenn man nach Analogien vorgehen wollte, auch in diesem Falle an etwas Aehnliches denken. Wie dort unter Verlust von zwei Molekülen Wasser ein neuer Körper, das Dyslysin, entsteht, so könnte auch hier die Einwirkung der Salzsäure eine Wasserentziehung erzeugen, die man sich am einfachsten durch die gegenseitige Bindung zweier Hydroxyle unter Austritt eines Moleküls Wasser denken könnte, wenn die Gegenwart von solchen in der Cholsäure erwiesen wäre. Ich bin darüber noch zu keinem Aufschlusse gelangt. Die Behandlung des reinen krystallinischen Aethers mit Chloracetyl gab mir bis jetzt nur unkrystallinische Produkte, die ich nicht analysirt habe, da die grosse Krystallisationsfähigkeit des Aethyläthers mich hoffen lässt, mit der Zeit auch den Acetyläthyläther der Cholsäure krystallinisch erhalten zu können.

Neben der Lösung dieser Frage habe ich das Studium der Zersetzungsprodukte der Cholsäure bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure begonnen. Ausser Essigsäure fand ich zwei gut krystallisirende Säuren; die eine zeigt in allen Reactionen das Verhalten einer höheren Fettsäure, ihr Schmelzpunkt ist  $51.5-53.0^{\circ}$  C., eine Barytbestimmung gab 20.4 pCt. Ba, während Palmitinsäure 21.2, Stearinsäure 19.5 pCt. Ba erfordern; sie ist somit wahrscheinlich eine dieser Säuren oder ein Gemenge aus beiden. Die andere Säure ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sie bleibt bis auf  $250^{\circ}$  erhitzt unverändert, schmilzt bei noch höherer Temperatur unter Zersetzungserscheinungen.

Ich bin damit beschäftigt, durch neue Oxydationsversuche mir das genügende Material zu verschaffen, die chemische Natur dieser beiden Säuren festzustellen.

Diese Untersuchungen geschahen im Laboratorium des Hrn. Prof. Fittig in Tübingen; es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Fittig auch hier meinen besten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die er meinen Arbeiten zu Theil werden liess.