

261. Miles Beamer und F. W. Clarke: Bemerkung über pikrinsaures Lithium.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kohlensaures Lithium ist leicht in einer weingeistigen Lösung von Pikrinsäure löslich, und durch allmälige Verdunstung erhielten wir lange, dünne Prismen von wasserfreiem, pikrinsauren Lithium. Wie bei fast allen pikrinsauren Salzen ist die Verbindung hellgelb und detonirt schwach durch Erschütterung. Bis auf 200° erhitzt schwärzt es sich, aber eine weitere Veränderung findet nicht statt, selbst wenn die Temperatur bis auf 260° erhöht wird. Durch plötzliches Erhitzen in einer Flamme explodirt es mit grosser Heftigkeit.

Specifisches Gewicht 1.716 bei 19°; 1.724 bis 1.740 bei 20°.

262. E. Egger: Bilinsäure, ein neues Oxydationsprodukt der Cholsäure.

[Aus dem Laboratorium des pathologischen Institutes in München.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Cholesterinsäure, Fettsäuren und Cholansäure sind die Produkte, welche entstehen, wenn 1 Theil Cholsäure mit 10 Theilen Kaliumbichromat und 15 Theilen Schwefelsäure, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser, in der entsprechenden Weise behandelt wird wie dies Hr. Tappeiner¹⁾ in seinen Arbeiten: „Ueber die Einwirkung von saurem, chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure“ ausführlich dargethan hat.

Bei Anwendung eines verdünnteren Oxydationsgemisches scheinen bei genügend langer Dauer der Oxydation die Endprodukte dieselben zu sein; bricht man dagegen die Oxydation früher ab, so erhält man Zwischenprodukte, von denen es mir gelungen ist eines derselben rein darzustellen. Es ist dies eine der Cholesterinsäure, $C_{12}H_{16}H_7$, verwandte Säure, welche ich Bilinsäure nenne um damit ihre Abstammung und Beziehung zu den Gallensäuren anzuzeigen. Das zur Darstellung dieser Säure angewandte Mengenverhältniss des Oxydationsgemisches betrug auf 30 g Cholsäure 60 g Kaliumbichromat, 32.5 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem achtfachen Volumen Wasser. Dieses Gemisch wirkt erst beim Erwärmen auf die Cholsäure ein. Dieselbe wird hierbei ähnlich wie bei Anwendung concentrirter Oxydationsflüssigkeiten unter Kohlensäureabgabe und Entstehung flüchtiger Säure in eine zähflüssige Masse verwandelt, welche später in einen festen, körnigen Zustand übergeht. Bricht man in diesem Momente ab und filtrirt heiss, so scheidet sich die Bilinsäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, Heft 2 und 3.

schon während des Erkalten auf dem Filtrate als zarte Haut krystallinisch ab. Durch vorsichtiges Einengen des Filtrates und Auskochen der unlöslichen Oxydationsprodukte erhält man noch weitere Abscheidungen; sie werden vereint in kochendem Wasser gelöst und filtrirt, wobei sich nach dem Erkalten die Säure in kleinen, weissen, meist jedoch zu Drusen gruppirten Nadeln ausscheidet. Hiernach ist die Säure leichter löslich in heissem wie in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

Die aus alkoholischer Lösung ausgefallenen Krystalle gleichen den aus wässriger Lösung erhaltenen.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, giebt die Säure die Pettenkofer'sche Gallenreaction nicht mehr.

Beim raschen Erhitzen der Säure im Paraffinbade auf 190° , am besten durch Eintauchen des Schmelzbestimmungsröhrchens in das vorher auf diese Temperatur gebrachte Bad, schmilzt sie. Wird das Röhrchen schon nach dem Schmelzen des Paraffins in das Bad eingesetzt, und die Temperatur langsam gesteigert, so beginnt sie sich bei ca. 140° allmählig zu bräunen und zusammen zu backen ohne jedoch, selbst bei einer Steigerung der Temperatur bis zu 210° , zu schmelzen.

Dieses eben geschilderte Verhalten lässt sich durch die Annahme erklären, dass der Schmelzpunkt der Bilinsäure bei 190° liege, dass ferner die Bilinsäure bei Temperaturen von 140° an bereits eine langsame Umsetzung in ein schwer schmelzbares Produkt erfahre. Wird langsam auf 190° erhitzt, so hat sich bis dahin bereits der grösste Theil der Bilinsäure zersetzt, es kann daher das entstandene Produkt keine Schmelzungserscheinungen mehr zeigen. Wird hingegen rasch auf 190° erhitzt, so erfolgt Schmelzung, weil bei diesem Verfahren der grösste Theil der Bilinsäure noch unzersetzt geblieben ist.

Die ausgeführten Verbrennungen der reinen Säure führen auf die Formel $C_{16}H_{22}O_6$, doch sind die Wasserwerthe etwas zu hoch gefunden, während die Analysen der Salze Uebereinstimmung mit obiger Formel zeigen, so dass mit grösster Wahrscheinlichkeit $C_{16}H_{22}O_6$ als die der Säure zukommende Formel angenommen werden kann.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_6$	Gefunden		
Kohlenstoff	61.93	61.6	61.2	61.8
Wasserstoff	7.09	7.8	7.4	7.7.

Die Säure erwies sich als zweibasisch, es wurden ein saures und mehrere gesättigte Salze dargestellt, sie konnten sämmtlich nicht krystallisirt erhalten werden.

Kalium- und Bariumsalz sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz erhält man durch doppelte Umsetzung als weisse, amorphe Niederschläge. Das neutrale Kaliumsalz ist auch in Alkohol löslich,

das saure $C_{16}H_{21}O_6K$ hingegen darin unlöslich, man kann es daher durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung als weissen Niederschlag erhalten. Ein Ueberschuss von Kalilauge ist zu vermeiden, da dieser unter Bildung des neutralen Salzes den Niederschlag wieder löst.

Mehrere Kalibestimmungen des sauren Salzes gaben mit der Formel übereinstimmende Zahlen.

	Gefordert	Gefunden	
Kalium	11.2	11.2	11.8.

Die Uebereinstimmung, welche die Bildungsweise und die Mehrzahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Säure mit der Cholesterinsäure gemein hat, sprechen für eine nahe Beziehung derselben zu dieser, wie ich auch in der That durch Oxydation der Bilinsäure mit Bichromat und Schwefelsäure, sowie mit Salpetersäure zufolge der ausgeführten Reactionen und Analysen jenen Körper erhalten habe, den man früher als Cholesterinsäure ansprach, und der nach Tappeiner ein Gemenge der wahren Cholesterinsäuren, $C_{12}H_{16}O_7$, und deren Brenzsäure ist; so dass die Bilinsäure als eine Vorstufe der bei stärkerer Oxydation der Cholsäure auftretenden Cholesterinsäure zu betrachten ist.

Ob bei der Oxydation der Bilinsäure zu Cholesterinsäure nur Kohlensäure abgespalten wird, oder ob noch anderweitige Produkte gebildet werden, konnte aus Mangel an Material nicht genau verfolgt und beobachtet werden. Die angestellten Versuche liessen flüchtige Fettsäuren nicht wahrnehmen, auch konnte im Rückstande keine Oxalsäure aufgefunden werden.

Auf die Untersuchung der übrigen Oxydationsprodukte (der unlöslichen) habe ich mich nur soweit eingelassen um mit einiger Sicherheit sagen zu können, dass sie im wesentlichen aus Körpern bestehen, welche den durch Oxydation mit concentrirterem Gemische erhaltenen sehr ähnlich sind. Es entstehen hohe Fettsäuren und Gemenge von aus Alkohol krystallisirenden Säuren, welche sich durch weitere Oxydation in Cholansäure überführen lassen.

Die Reaction mit dem eingangs genannten, verdünnten Oxydationsgemisch verläuft also mit dem von Tappeiner benützten insofern anlog, als sie durchgehends Vorstufen der durch das letztere Oxydationsmittel erhaltbaren Körper liefert.