

von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in ähnlicher Weise abnehmen⁴, einem Gesetz, welches ohnehin durch die Untersuchung des Dissociationsgangs der Dämpfe anderer Körper und insbesondere der Untersalpetersäure¹⁾ seine erfahrungsmässige Bestätigung gefunden hat.

Besonders bemerkenswerth ist bei der Zersetzung des Joddampfs der grosse Temperaturumfang der Dissociation. Nach der Tabelle liegt die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten oder 50 pCt. betragenden Zersetzung, bei etwa 1270⁰. Mindestens 600⁰ tiefer beginnt die Zersetzung. Darf man annehmen, dass auch die Temperatur der vollendeten Zersetzung um ebensoviel Grade über die Zersetzungstemperatur hinausragt, so ergibt sich ein Dissociationsumfang von etwa 1200⁰. Für den erwähnten Untersalpetersäuredampf beträgt derselbe nur etwa 170⁰ und auch bei dem Dampf des Bromwasserstoffamylens verläuft die Zersetzung innerhalb eines Temperaturumfangs von höchstens 200⁰ ²⁾.

Uebrigens gestattet die gute Uebereinstimmung des Verhaltens des sich dissociirenden Joddampfs mit dem anderweitig bestätigten obigen Dissociationsgesetz einen Rückschluss auf die Zuverlässigkeit der vorliegenden Dichtebestimmungen und besonders der schwierigen Messungen sehr hoher Temperaturen durch Fr. Meier und J. M. Crafts.

Giessen, 17. Mai 1880.

270. P. Latschinoff: Ueber die Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure.

(Eingegangen am 18. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich dreht die von mir durch Oxydation von Cholsäure vermittelt Salpetersäure³⁾ erhaltene Cholecamphersäure die Polarisationsebene nach rechts. Die Bestimmung der Drehkraft wurde mit Hülfe eines von Hofmann in Paris gefertigten, vorzüglichen und höchst empfindlichen Polaristrobometers ausgeführt. Eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, in 100 ccm 6.42 g Säure enthaltend, gab für die gelbe Natriumflamme bei einer 300 mm langen Flüssigkeitssäule die Ablenkung $\alpha = +10^{\circ} 50'$; demnach ist die spezifische Ablenkung: $[\alpha]_D = +56^{\circ} 10'$. Die Concentration der Lösung ist auf die Grösse des Drehvermögens ohne Einfluss, da ein und dieselbe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 6, 205; auch Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 240 ff.

²⁾ Siehe Alex. Naumann's allgemeine und physikalische Chemie, S. 242 und 243.

³⁾ Vgl. Journal d. russ. chem. Ges., T. 11, 311 und diese Berichte XII, 1627.

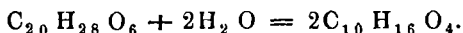
Lösung bei fünffacher Verdünnung mit Alkohol dieselbe Zahl für $[\alpha]_D$ zeigte. Unter denselben Bedingungen wurde für eine Lösung von 1.44 g Cholecamphersäure in 100 ccm Eisessig für $\alpha = +2^\circ 30'$ und hieraus $[\alpha]_D = 57^\circ 50'$ gefunden. Alle Beobachtungen geschahen bei Zimmertemperatur von 18° .

Auch wurde die Löslichkeit der Cholecamphersäure in Wasser, Alkohol und Aether bestimmt:

1 Thl. Säure braucht zur Lösung	6.797 Thle. Wasser von	18°
1 - - - - -	554 - - -	100°
1 - - - - -	2771 -	abs. Aether von 18°
1 - - - - -	301 -	28 proc. Alkohol v. 18°
1 - - - - -	33 -	28 - - - siedend
1 - - - - -	39.4 -	44 - - - v. 18°
1 - - - - -	13.2 -	61 - - - 18°
1 - - - - -	8.4 -	78 - - - 18°
1 - - - - -	10.5 -	99 - - - 18° .

Diese Tabelle bestätigt meine früher (l. c.) ausgesprochene Beobachtung, dass nämlich die Cholecamphersäure schwerer in absolutem, als wasserhaltigem Alkohol löslich sei.

Damals bemerkte ich auch, dass die von Tappeiner¹⁾ aus Cholsäure erhaltene Cholansäure sich von der Cholecamphersäure nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet.



Es stand daher zu erwarten, dass letztgenannte Säure durch Wasserverlust in die Cholansäure und umgekehrt diese wiederum durch Wasseraufnahme in die Cholecamphersäure überführbar sei. Der Versuch hat meine Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Als wasserentziehende Mittel habe ich anfangs starke Schwefel- oder Salzsäure angewandt. Erstere löst die Cholecamphersäure bei gelindem Erhitzen leicht auf, aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die ganze Menge wieder unverändert aus. Setzt man hingegen das Erwärmen bis zur Entwicklung von schwefliger Säure fort, so wird ein Theil zersetzt, obgleich ein grosser Theil der Cholecamphersäure auch unter diesen Umständen unverändert bleibt. Dabei werden auch nicht einmal Spuren von Kohlenoxyd, Kohlensäure oder des wirklichen Anhydrids der Cholecamphersäure gebildet, lauter Merkmale, welche diese Säure von der gewöhnlichen Camphersäure unterscheiden. Das durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehende Endprodukt ist von gelber Färbung, besitzt einen bitteren Geschmack, sauren Charakter, ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht in Alkohol und nur unvollkommen in Aether löslich. Da die Reinigung und Trennung der Produkte mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 216.

so beschränkte ich mich allein darauf die Existenz der Cholansäure darin zu constatiren. Die Analyse der daraus erhaltenen, noch nicht ganz reinen Cholansäure gab folgende Zahlen:

0.1753 g der getrockneten Säure gaben 0.126 g H_2O und 0.4336 g CO_2 , entsprechend 7.98 pCt. H und 66.61 pCt. C. Die Formel $C_{20}H_{28}O_6$ verlangt 7.69 pCt. H und 65.93 pCt. C.

Erhitzt man die Cholecamphersäure mit Salzsäure (spec. Gew. 1.17) 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 160° , so verändert sich jene unter Bräunung und scheinbarem Schmelzen; ein beträchtlicher Theil aber bleibt unverändert. Auch hier wurde unter den Reaktionsprodukten nur die Gegenwart von Cholansäure nachgewiesen. Die Analyse des nicht ganz reinen Bariumsalzes ergab 32.89 pCt. Ba; die Theorie verlangt für $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12}$: 32.14 pCt. Ba. Ausserdem trübte sich die Lösung des Bariumsalzes beim Kochen und gab beim Durchleiten von Kohlensäure einen Niederschlag des sauren Salzes; die aus demselben Salze ausgeschiedene Säure krystallisirte aus alkoholischer Lösung in prismatischen Nadeln und schmolz erst bei 285° , indem sie dabei unter Bräunung zersetzt wurde. Alle diese Eigenschaften gehören zweifellos der Cholansäure an.

Weit reiner und glatter verläuft aber die Umwandlung durch Aetherification.

Zur Darstellung des Aethers der Cholecamphersäure wurde entweder in eine erwärmte, alkoholische Lösung derselben ein Strom von Salzsäuregas geleitet, oder Jodäthyl bei Gegenwart von Alkohol auf das Bleisalz einwirken gelassen. Letztere Reaktion wird erst nach stundenlangem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre in der Temperatur des Wasserbades beendet. In beiden Fällen sind die Produkte dieselben und nur quantitativ verschieden, je nach den Bedingungen der Reaktion; sie bestehen in folgenden: der Aether der Cholansäure, $C_{20}H_{27}(C_2H_5)_6O_6$, mit neutralem Charakter, welchen wahrscheinlich Tappeiner (Ann. Chem. Pharm. 194, 216) in Händen gehabt; ferner Tetraäthylcholansäure nach der Formel $C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$ zusammengesetzt; dann freie Cholansäure, unveränderte Cholecamphersäure und endlich eine von mir noch unvollständig untersuchte, in sehr geringer Menge auftretende und offenbar von der Cholecampher- und Cholansäure verschiedene Säure. Der Aether der Cholecamphersäure entsteht dabei nicht: und in der That erhält man durch Verseifung der äthylirten Produkte keine Spur jener Säure.

Die Trennung der angeführten Produkte von einander geschah auf folgende Weise: nach Entfernung des Jodbleis (zweite Methode) wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt und das Ganze sammt dem hierbei ausgeschiedenen Niederschlage in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Dadurch gehen alle oben genannten

Reaktionsprodukte, trotz der Schwerlöslichkeit der Cholecampher- und Cholansäure in Aether, leicht in die ätherische Lösung ein; diese wird zur Entfernung der Salzsäure (erstes Verfahren) mit Wasser und darauf mit einer kalten und schwachen Sodalösung behandelt. Cholansäureäther bleibt im Aether gelöst, alle anderen Säuren aber geben in wässrige Lösung über. Zusatz von Bleizuckerlösung scheidet aus dieser einen reichen, aus kohlenurem Blei und den Bleisalzen aller genannten Säuren bestehenden Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren wird derselbe mit kochendem Alkohol behandelt, worin sich das Bleisalz der Tetraäthylcholansäure leicht auflöst, während die übrigen Salze entweder gar nicht oder in nur ganz geringer Menge darin löslich sind.

Untersuchung des Aethers $C_{20}H_{27}(C_2H_5)_O_6$. Die ausgewaschene und über Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt nach Verjagen des Aethers eine gefärbte, dehnbare Masse, welche ausserordentlich leicht in Aether und Alkohol löslich, aber ganz unlöslich in Wasser ist. Mischt man diese Masse mit einem Gemenge von schwachem Alkohol (oder Aceton) und Aether und lässt ruhig stehen, so entstehen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst gelbliche, zu Boden fallende Tropfen, die nach und nach krystallinisch erstarren, dem Honig nicht unähnlich. Zu gleicher Zeit bilden sich nach Maassgabe der Verdunstung des Lösungsmittels an den Wänden des Gefässes, sowie in der Flüssigkeit selbst, weisse, krystallinische Nadeln von gleicher Zusammensetzung der Tropfen; sie besitzen die Consistenz des Wachses, sind in der Hand knetbar, haften am Glase u. s. w., durch Erwärmung bis 50° werden sie weich, aber erst vollständig flüssig bei 120° . Einmal geschmolzen, erstarren sie ähnlich dem Wachs oder Colophonium und schmelzen dann vollkommen schon bei $50-60^{\circ}$. In der Kälte geruchlos, verbreiten sie beim Erwärmen einen Geruch, ähnlich brennendem Siegelack; offenbar eine Art Verflüchtigung, welche aber mit beträchtlicher Zersetzung verbunden ist. Die Analyse ergab:

1) 0.2827 g Substanz gaben 0.231 g H_2O und 0.6955 g CO_2 , entsprechend 9.08 pCt. H und 67.10 pCt. C.

2) 0.2089 g Substanz gaben 0.1685 g H_2O und 0.5136 g CO_2 , entsprechend 8.95 pCt. H und 67.06 pCt. C.

Die Formel $C_{20}H_{27}(C_2H_5)_O_6$ verlangt: 8.16 pCt. H und 67.35 pCt. C. Tappeiner fand als Mittel aus zwei Analysen für den direkt aus Cholansäure dargestellten Aether: 8.71 pCt. H und 67.35 pCt. C.

Zur Verseifung des Aethers braucht man denselben nur einige Minuten lang mit einer alkoholischen Kalilösung zu kochen. Man erhält zum grössten Theil Cholansäure und ausserdem sehr wenig einer anderen, bisher nicht untersuchten Säure, welche höchst wahr-

scheinlich mit jener, bei der Aetherification der Cholecamphersäure entstehenden und an jener Stelle bezeichneten identisch ist.

Wie oben bemerkt, wird die Tetraäthylcholansäure als in Alkohol lösliches Bleisalz gewonnen. Aus jener Lösung wird durch Concentriren und Versetzen mit Wasser ein beim Erwärmen zusammenbackender, gallertartiger Niederschlag erhalten; derselbe wird mit schwacher Salpetersäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Waschen und Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Tetraäthylcholansäure in Krystallen aus. Zu ihrer Reinigung benutzt man ihre merkwürdige Eigenschaft mit Ammoniak ein in Wasser schwerlösliches Salz zu geben. In der That: fällt man die Säure aus ihrer Lösung in Soda vermittelt Salzsäure und übergießt den dadurch entstehenden, ziemlich dichten, amorphen Niederschlag mit Ammoniak, so kann augenblicklich sogar eine völlige Lösung erhalten werden, aus der sich aber schnell harddünne Nadeln ausscheiden, so dass die ganze Flüssigkeit bald einem krystrallinischen Brei gleicht. Noch schwerer, als in Wasser, löst sich das ausgeschiedene Salz in einer Lösung von kohlenurem Ammon und deshalb setzt man von letzterer zur vollständigeren Fällung zu und wäscht gleichfalls damit aus. — Eine andere Eigenthümlichkeit der Tetraäthylcholansäure besteht in der Fällbarkeit ihrer löslichen Salze aus ihrer wässerigen Lösung durch Kochsalz in Form voluminöser, gallertartiger Niederschläge. — Die übrigen Säuren bieten nichts Aehnliches in Bezug auf Ammoniak oder Kochsalz.

Die Tetraäthylcholansäure ist leicht in Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. — Aus einer schwach alkoholischen Lösung lässt sie sich durch langsames Verdampfen an einem mässig warmen Orte in prachtvollen, langen, platten Nadeln erhalten: ihr Schmelzpunkt liegt bei 130–131°.

1) 0.168 g bei 110° getrockneter Säure gab beim Verbrennen mit Bleichromat 0.135 g Wasser und 0.4205 g Kohlensäure = 8.93 pCt. Wasserstoff und 68.27 pCt. Kohlenstoff.

2) 0.235 g trockener Säure gaben 0.1911 g Wasser und 0.5905 g Kohlensäure entsprechend 0.02 pCt. Wasserstoff und 68.51 pCt. Kohlenstoff.

Die Formel $C_{40}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$ oder $C_{10}H_{13}(C_2H_5)O_3$ verlangt 8.57 pCt. Wasserstoff und 68.57 pCt. Kohlenstoff.

Die Kalium und Natriumsalze dieser Säure sind in Wasser löslich, alle anderen aber nur schwer. — So geben die Salze von Calcium, Barium und Blei in einer Lösung des tetraäthylcholansäuren Natriums sofort Niederschläge; diese schmelzen beim Erwärmen etwas unter 100° und lösen sich gut in Alkohol, aus welchem sie durch Wasser wieder ausgeschieden werden und hierbei eine oft deutlich krystallinische Form annehmen. Der Analyse nach entsprechen die

Salze der Formel: $C_{40}H_{51}M'(C_2H_5)_4O_{12}$ wengleich ich für das Metall stets einen zu hohen Procentgehalt erhielt. So fand ich für das oben genannte Ammoniumsalz, welches alles Ammoniak beim Erwärmen auf 110^0 verliert: 2.87 pCt. anstatt 1.98 pCt. Ammoniak; für das Calciumsalz fand ich 3.05 pCt. statt 2.33 pCt. Calcium; für das Bariumsalz 9.55 pCt. statt 7.54 pCt. Barium und für das Bleisalz 12.8 pCt. statt 10.98 pCt. Blei. Aller Wahrscheinlichkeit findet dieser Umstand seine Erklärung darin, dass die Tetraäthylcholansäure bei der Ausscheidung in der Form irgend eines Salzes auch einen Theil Cholansäure mit sich reisst; eine Beimengung aber dieser Säure muss den Procentgehalt an Metall bedeutend erhöhen. — Dies möchte um so wahrscheinlicher sein, als alle diese Salze durch Fällung einer Lösung der unreinen Säure in Sodalösung mit Salzen von Calcium, Barium und Blei gestellt wurden; die erhaltenen Niederschläge wurden in Alkohol gelöst und nach vorausgehender Concentration mit Wasser wieder ausgeschieden.

Die Bildung der Tetraäthylcholansäure bei der Aetherification der Cholecamphersäure ist leicht erklärlich: anfangs bildet sich der neutrale Aether der Cholecamphersäure $C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_4$; dieser geht beim Erwärmen und unter der Einwirkung der Chlor- oder Jodwasserstoffsäure in den sauren Aether $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4$ über, welcher letzterer dann unter Verlust der Elemente des Wassers, unter Annahme der Gruppierung $C_{10}H_{52}(C_2H_5)_4O_{12}$, Tetraäthylcholansäure giebt.

Diese Säure lässt sich durch Kochen mit wässriger Kalilösung leicht verseifen und giebt, ausser Alkohol, nur vollkommen reine Cholansäure. Letztere scheidet sich aus der kalischen Lösung durch Salzsäure in Form eines seidenglänzenden, in Aether schwerlöslichen Niederschlages aus. Bezüglich der Löslichkeit in Aether und anderen Eigenschaften der Cholansäure muss ich, die Beschreibung Tappeiner's im Allgemeinen bestätigend, einige Zusätze und Berichtigungen machen; nämlich: 1) die unreine Cholansäure löst sich merkwürdig leicht in Aether, die reine aber schwer, wengleich leichter als die Cholecamphersäure; 2) das Bariumsalz der Cholansäure setzt sich aus der kochenden Lösung nicht amorph, sondern in Form krystallinischer Täfelchen ab; und 3) enthält das aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisirte Bariumsalz nicht 7, sondern 10 Moleküle Krystallwasser.

Ausserdem habe ich beobachtet, dass, wenn man zu einer verdünnten Lösung von cholansäurem Barium ein gleiches Volum 70 bis 75procentigen Alkohols zusetzt, anfangs kein Niederschlag entsteht, nach und nach aber sich am Boden und an den Wänden des Gefässes regelmässig ausgebildete, oft recht grosse Kügelchen absetzen, welche auch 10 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Dasselbe Salz mit gleichem Wassergehalt krystallisirt oft aus rein wässriger Lösung

bald in Form von undurchsichtigen Warzen, bald in Haufen vereinigten Nadeln oder wohl ausgebildeten, durchsichtigen Prismen.

1) 0.3822 g aus wässriger Lösung mittelst Alkohol in Kugelform ausgeschiedenen Bariumsalzes verloren, bei 130° getrocknet, 0.0575 g Wasser = 15.09 pCt.

2) 0.3226 g desselben, bei 130° getrockneten, Salzes gaben 0.146 BaCO₃ = 31.19 pCt. Barium.

3) 0.553 g Bariumsalz verloren bei 130° 0.0797 g Wasser, entsprechend 14.41 pCt.

4) 0.47 g Bariumsalz, bei 130° getrocknet, gaben 0.21 g Ba CO₃ = 31.07 pCt. Barium.

5) 0.213 g aus wässriger Lösung warzenförmig krystallisirten Bariumsalzes verloren bei 130° 0.0304 g Wasser = 14.27 pCt. Wasser.

6) 0.1826 g, bei 130° getrocknet, gaben 0.0803 g Ba CO₃ = 30.58 pCt.

7) 0.2413 g aus wässriger Lösung in kurzen Prismen ausgeschiedenen Salzes verloren bei 130° 0.0342 g Wasser = 14.17 pCt.

8) 0.2044 g desselben Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0.092 g BaCO₃ = 31.29 pCt. Barium.

9) 0.1012 g bei 130° getrockneter Säure, gaben 0.077 g Wasser und 0.2456 g Kohlensäure, entsprechend 8.45 pCt. Wasserstoff und 66.20 pCt. Kohlenstoff.

10) 0.233 g trockner Säure gaben 0.1776 g Wasser und 0.5637 g Kohlensäure, entsprechend 8.41 pCt. Wasserstoff und 66.00 pCt. Kohlenstoff.

Die Formel	C ₄₀ H ₅₁ Ba ₅ O ₁₂	+ 1 O H ₂ O	verlangt	14.44 pCt. Wasser,
-	-	C ₄₀ H ₅₁ Ba ₅ O ₁₂	-	- 32.14 - Ba,
-	-	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	-	- 7.69 - H und
				65.93 - C.

Bezüglich dieser Zahlen bemerke ich noch, dass auch Tappeiner stets einen geringeren Bariumgehalt fand, wohl in Folge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft, durch welche obiges Salz allmählig in das saure Salz C₂₀ H₂₇ Ba O₆ mit 15.87 pCt. Barium umgewandelt wird. —

Wie oben bemerkt, werden die übrigen Produkte der Aetherification, wie die Cholecamphersäure, die Cholansäure, zusammen mit der dritten, noch unvollständig untersuchten Säure in Form von in Alkohol unlöslichen Bleisalzen erhalten. Um sie von einander zu trennen, werden sie in die Bariumsalze übergeführt und die Lösung derselben in Wasser durch Alkohol fraktionirt gefällt. Hierdurch wird hauptsächlich cholecamphersaures Barium nebst geringen Mengen mitgerissenen, cholansäuren Salzes gefällt. Löst man den erhaltenen Niederschlag in Wasser, fällt abermals mit Alkohol und wiederholt dieselbe Operation etwa 3 bis 4 Mal, so gelingt es das

cholecampfersaure Barium vollkommen rein zu gewinnen. Schwieriger gelingt die Reindarstellung der Cholansäure, welche ich nur durch Benutzung der von Tappeiner entdeckten, besonderen Eigenschaft ihres Bariumsalzes erzielte, das beim Hindurchleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung eines Niederschlages von saurem Salz zersetzt wird. In der That besitzen weder die Cholecampher-, noch die übrigen Säuren unter denselben Verhältnissen dieselbe Eigenschaft. In der Mutterlauge bleibt das Bariumsalz der in höchst geringer Menge sich bildenden, dritten Säure, deren vollständige Trennung aber von einer Beimengung von Cholansäure mir bis jetzt noch nicht gelungen ist. Es ist bemerkenswerth, dass die unreine Cholansäure, ausser ihrer leichteren Löslichkeit in Aether (s. o.), noch ein amorphes, jedoch nur durch starken Alkohol fällbares Bariumsalz giebt, welches offenbar einen anderen Wassergehalt besitzt:

1) 0.505 g solchen Salzes verloren bei 130° 0.064 g Wasser = 12.67 pCt.

2) 0.441 g desselben, bei 130° getrockneten, Bariumsalzes gaben 0.201 g BaCO_3 = 31.69 pCt. Barium.

3) 0.7952 g verloren ferner bei 130° — 0.1047 g Wasser = 13.13 pCt.

4) 0.6886 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.311 g BaCO_3 , entsprechend 31.41 pCt. Barium.

Die angeführten Thatsachen beweisen zur Genüge, dass die Cholecamphersäure unter verschiedenen Verhältnissen die Elemente von Wasser verliert und in Cholansäure übergeht. Noch leichter und glatter, und zwar unter ziemlich eigenthümlichen Bedingungen, geht der umgekehrte Uebergang vor sich. Schon Tappeiner zeigte (l. c.), dass die Cholansäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in Choloïdänsäure übergehe, ich meinerseits habe in meiner vorigen Abhandlung bewiesen, dass Choloïdänsäure nur unreine Cholecamphersäure sei. Es blieb demnach nur der Beweis übrig, dass bei jener Reaktion gar keine Oxydation vor sich gehe, sondern die Cholansäure einfach unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cholecamphersäure übergehe.

Bei Wiederholung des Tappeiner'schen Versuches fand ich, dass ganz reine Cholansäure selbst beim Kochen mit gleichen Theilen Salpetersäure von 1.37 spec. Gew. und Wasser sehr schwierig gelöst wird, dass aber in einer stärkeren Säure eine vollkommene Auflösung gelingt; dabei ist sogar nach anhaltendem Kochen keine Oxydation bemerkbar; es entwickeln sich keine rothen Dämpfe und die Lösung bleibt fast farblos. — Nichtsdestoweniger wird hierdurch nahezu die ganze Menge Cholansäure zu Cholecamphersäure umgewandelt. Zum Beweise wurde die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade zur Tröckne abgedampft, der Rückstand mit Wasser

gewaschen und in das Bariumsalz übergeführt. In der Lösung desselben brachte Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung hervor, auch bildete sich beim Kochen kein Niederschlag; auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol und Umrühren bildete sich jedoch der charakteristische, krystallinische Niederschlag von cholecamphersaurem Barium, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

1) 0.1705 g Bariumsalz verloren bei 130° 0.0308 g Wasser, entsprechend 18.07 pCt.

2) 0.139 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.08 g BaCO_3 , entsprechend 40.00 pCt. Barium.

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BaO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 17.69 pCt. H_2O ,
 - - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BaO}_4$ - 40.89 - Ba.

Ausser geringen Mengen unzerstört gebliebener Cholansäure lassen sich bei dieser Reaktion keine anderen Produkte nachweisen. Es ist demnach klar, weshalb Tappeiner durch Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuremischung Cholansäure, ich dagegen statt dieser durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cholsäure Cholecamphersäure erhielt.

Es läge die Frage nahe: ob nicht die Formel der Cholecamphersäure zu verdoppeln sei, um damit ihr Verhältniss zur Cholansäure deutlicher auszudrücken; es scheint mir jedoch, dass mit demselben Recht die Formel für Cholansäure durch 2 dividirt werden müsste und letztere folgendermaassen zu schreiben wäre: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ statt $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Dann wäre der Ausdruck für die Bariumsalze: $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BaO}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3)$ und $(3\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BaO}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BaO}_3)$.

St. Petersburg, im April 1880.

Forstw. Institut.

271. Léo Vignan und J. Boas Boasson: Bemerkungen zu den Notizen der Herren von Miller und Nietzki.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten Heft 5, S. 542 beschreibt Hr. von Miller einen neuen Farbstoff „Biebricher Scharlach“, der von den Herren Kalle & Co. seit einiger Zeit in den Handel gebracht ist und bemerkt gleichzeitig, dass derartige Produkte schon seit langer Zeit von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin fabrizirt werden.

In diesen Berichten XIII, 800 verlangt Hr. Nietzki die Priorität der Entdeckung dieser Farbstoffe für die Herren Kalle & Co. und für sich.

Wir unsererseits erlauben uns mitzuthellen, dass die Herren Henriet Komann & Vignan, Farbenfabrikanten in Lyon, schon