

149. P. Latschinoff: Ueber die Isocholansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Die Cholansäure und ihre Salze sind zuerst von Tappeiner beschrieben worden. In der Folge hatte ich Gelegenheit seine Beobachtungen, jedoch nur im Allgemeinen zu bestätigen, worüber ich in meiner Arbeit: »Ueber die Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure« berichtete. (Journ. d. russ. chem. Ges. XII, 262. Diese Berichte XIII, 1052).

Die Ursache wesshalb meine Beobachtungen in einigen Punkten, namentlich in Bezug auf den Krystallwassergehalt des Baryumsalzes und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cholansäure von denen Tappeiner's abweichen, hat sich nun aufgeklärt: Tappeiner hatte aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge zweier Isomere der Cholansäure in Händen. — In der That habe ich mich davon überzeugt, dass bei der Oxydation von Cholsäure sowohl vermittelt Chamaeleon, als auch mit Chromsäuremischung, neben der Cholansäure stets, wenn auch verhältnissmässig in geringer Menge (aus 100 g Cholsäure — 1 g) noch eine andere jener isomere, bis jetzt noch unbekannte Säure gebildet werde. — Darstellung und die Beschreibung der Eigenschaften dieser neuen Säure soll Gegenstand vorliegender Mittheilung bilden.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen der Isocholansäure und der Cholansäure bestehen in Folgendem:

1. Das Baryumsalz ist nicht nur in heissem sondern auch in kaltem Wasser schwer löslich, während sich cholansaures Baryum leicht in kaltem Wasser löst.

2. Eine Lösung von isocholansaurem Baryum wird beim Durchleiten von Kohlensäure nicht gefällt, oder richtiger gesagt, giebt selbst nach anhaltendem Behandeln mit Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung, deren Menge so gering ist, dass sie nicht einmal auf dem Filter gesammelt werden kann. Unter denselben Bedingungen erhält man aus cholansaurem Baryum einen reichlichen Niederschlag des sauren Salzes.

3. Die Isocholansäure bildet ein charakteristisches, gut krystallisirendes, saures Kaliumsalz, welches in Wasser schwer, noch schwerer in Alkohol löslich ist. — Aus Cholansäure dagegen entsteht kein solches Salz.

Ausserdem unterscheidet sich Isocholansäure von seinem Isomeren bezüglich der Löslichkeit und anderer Eigenschaften, wie aus Folgendem erhellt.

Oben genannte Eigenthümlichkeiten des Baryum- und Kaliumsalzes der Isocholansäure dienten mir als Trennungsmittel letzterer

von Cholansäure und anderen Beimengungen und gestatteten die Darstellung in chemisch reiner Form.

Aus schwachem Alkohol unkrystallisirt bildet die Säure weisse, sehr feine und zarte, perlmutterglänzende Schüppchen. Unter dem Mikroskop erscheint sie in der Form flacher, nicht selten büschelförmig vereinigter Nadeln. Die Krystalle sind luftbeständig und enthalten kein Krystallwasser; ihr Schmelzpunkt liegt bei einer Temperatur von 239° (uncorrigirt), wobei keine Spur einer Zersetzung oder Entstehung flüchtiger Produkte zu bemerken ist. Cholansäure schmilzt nach meinen Beobachtungen unter Bräunung und Zersetzung bei 285°; Cholecamphersäure ist gar nicht schmelzbar, sondern hinterlässt unter Entbindung flüchtiger Produkte bei 300° ein schwarzes Skelett.

Die Isocholansäure löst sich in Wasser schwer, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol auf. Die Löslichkeit steigt bedeutend mit der Temperatur. Folgende Löslichkeitstabelle für die drei Säuren: Isocholansäure, Cholecamphersäure, Cholansäure für gewöhnliche Zimmertemperatur von circa 18—20° C. ist auf Grund der Beobachtungen Tappeiner's, Kutscheroff's und meiner eigenen zusammengestellt:

	Isocholansäure	Cholecamphersäure	Cholansäure
	1 Theil jeder Säure braucht zur Lösung in		
Wasser	4500	6797	10693
Aether (abs.)	550	2771	3726
Alkohol 94 pCt.	11.0	39.4	»
Alkohol (abs.)	»	10.5	39

Aehnlich seinen Isomeren, dreht auch die Isocholansäure die Polarisationssebene nach rechts. Eine alkoholische in 100 cem — 1.9327 g Säure enthaltende Lösung gab bei einer Länge von 300 mm Flüssigkeitssäule eine Ablenkung für $\alpha_D = 4.25^\circ$; demnach das spezifische Drehungsvermögen (α_D) = 73.3. Für das spezifische Drehungsvermögen der Cholansäure fand Tappeiner (α_D) = 53°; Kutscheroff aber fand dasselbe auf Grund seiner nicht publicirten Beobachtungen (α_D) = 88°.

Folgende Resultate ergab die Elementaranalyse:

1) 0.1864 g Säure gaben mit Pb Cr O₄ verbrannt, 0.145 g Wasser und 0.4537 g Kohlensäure.

2) 0.1262 g Säure ebenso verbrannt gaben 0.0973 g Wasser und 0.3074 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formel	Gefunden	
	C ₂₀ H ₂₈ O ₆	1.	2.
C	65.93	66.36	66.40 pCt.
H	7.69	8.55	8.63 »

Die Salze der Isocholansäure sind denen der Cholansäure gleich zusammengesetzt, die neutralen nämlich nach der Formel C₄₀H₅₁Me₅O₁₂ und die sauren nach der Formel C₂₀H₂₇MeO₆.

Neutrales Kaliumsalz wird leicht erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Säure mit einer titrirten Kalilösung neutralisirt wird. Die Endreaktion tritt deutlich auf

1) 0.2008 g Säure verlangten 2.4 ccm KHO-Lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

2) 0.2262 g Säure verlangten 2.7 ccm KHO-Lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

3) 0.1516 g Säure verlangten 1.8 ccm KHO-Lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

Berechnet für die Formel		Gefunden		
$C_{40}H_{51}K_5O_{12}$		1.	2.	3.
K	21.24	21.01	20.83	20.90 pCt.

Das Salz ist leichter in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol löslich. Aus einer stark concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in Form von Kügelchen oder Graupen, die aus haarförmig feinen Nadeln bestehen; es ist luftbeständig.

Charakteristischer in Bezug auf Krystallisationsvermögen und geringer Löslichkeit ist das saure Kaliumsalz $C_{20}H_{27}KO_6$. Zu seiner Bereitung nimmt man $\frac{2}{5}$ der Säurelösung, neutralisirt mit KHO und setzt darauf die übrigen $\frac{3}{5}$ der Säure zu; sofort scheidet sich dann das Salz als krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag aus. 1 Theil Salz braucht, als Mittel zweier Bestimmungen, 30½ Theile Wasser von 17° C. zur Auflösung. In starkem Alkohol löst sich das Salz schwer, so dass man es auf Zusatz von Alkohol zu seiner wässrigen Lösung ausfällen kann. Die Löslichkeit steigt bedeutend mit der Temperatur; aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt das saure Salz in zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln; in gleicher Form scheidet es sich auch während des Verdampfens der Lösung aus. Das aus alkoholischer oder wässriger Lösung abgeschiedene Salz ist stets wasserfrei, d. h. enthält kein Krystallwasser.

1) 0.2403 g Salz gaben mit $PtCl_4$ gefällt und nach Behandlung des erhaltenen Platinats nach Mohr 0.061 g Platin.

2) 0.203 g Salz gaben 0.046 g K_2SO_4 .

3) 0.1311 g Salz gaben 0.027 g K_2SO_4 .

Berechnet für die Formel		Gefunden		
$C_{20}H_{27}KO_6$		1.	2.	3.
K	9.70	9.98	10.15	9.23 pCt.

Offenbar hatte Tappeiner dasselbe Salz aber nur in unzureichender Menge in Händen gehabt und hielt es zudem für das saure Kaliumsalz der Chlolsäure¹⁾.

Neutrales Baryumsalz, $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12} + 5H_2O$, wird durch Sättigen der Säure mit einer titrirten Lösung von $Ba(OH)_2$ erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 235.

1) 0.221 g Säure verlangten 7 ccm einer Lösung im Liter 17.48 g Ba (HO)₂ enthaltend.

2) 0.1282 g Säure verlangten 4.1 ccm einer Lösung im Liter 17.48 g Ba (HO)₂ enthaltend.

Berechnet für die Formel		Gefunden	
C ₄₀ H ₅₁ Ba ₅ O ₁₂		1.	2.
Ba	32.14	30.79	31.08 pCt.

Das Salz ist schwer in kaltem Wasser löslich: 1 Theil braucht 300 Theile Wasser zur Auflösung; in heissem Wasser löst sich noch weniger auf, denn eine kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. In Alkohol löst sich das Salz nicht, die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkohol gefällt. Das Salz ist amorph, wenigstens gelang es mir nicht dasselbe krystallisirt zu erhalten, und enthält 5 Moleküle Krystallwasser.

1) 0.368 g Salz verloren bei 130° 0.0296 g Wasser; 0.3375 g gaben bei 130° getrocknet 0.153 g Baryumcarbonat.

2) 0.1925 g Salz, mit Alkohol gefällt, verloren bei 130° 0.0123 g Wasser; 0.1791 g Salz bei 130° getrocknet gaben 0.079 g Baryumcarbonat.

3) 0.0674 g Salz verloren bei 130° 0.0049 g Wasser; 0.0624 g desselben Salzes bei 130° getrocknet gaben 0.0283 g Baryumcarbonat.

4) 0.0765 g Salz verloren bei 130° 0.0053 g Wasser; 0.0710 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.031 g Baryumcarbonat.

Berechnet für die Formel		Gefunden			
C ₄₀ H ₅₁ Ba ₅ O ₁₂		1	2	3	4
Ba	32.14	31.52	30.67	31.20	30.29 pCt.
5H ₂ O	7.78	8.04	6.39	7.27	6.91 »

Nach meinen Bestimmungen enthält cholansaures Baryum 10 Moleküle Krystallwasser, nach Tappeiner dagegen 7 Moleküle, was sich aus dem Umstande erklärt, dass Tappeiner ein Gemenge zweier isomerer Salze mit 5 resp. 10 Molekülen Krystallwassergehalt vor sich gehabt.

Die Differenz in den berechneten und gefundenen Werthen der Analysen hat ihren Grund in der Unbeständigkeit des Salzes. — In der That geht während des Verdampfens einer Lösung desselben, vielleicht auch beim Stehen an der Luft, eine Veränderung vor sich, welche darin besteht, dass das beim Verdampfen ausgeschiedene Salz noch schwieriger in Wasser löslich ist, als das ursprüngliche; ein Theil braucht nunmehr nicht 300, sondern 400—500 Theile Wasser zur Lösung. Zugleich ändert sich auch die Zusammensetzung des Salzes, indem dieses in eine beständigere Form überzugehen scheint, nämlich in die vom Typus C₄₀H₅₂Ba₂O₁₂ oder C₂₀H₂₆BaO₆. — Folgende Analysen bestätigen dies:

1) 0.2288 g des durch Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen des Rückstandes und abermaliges Eindampfen erhaltenen Salzes gaben 0.0952 g BaCO_3 .

2) 0.2158 g Salz, nach mehrmaligem Eindampfen und Wiederauflösen, gaben 0.085 g BaCO_3 .

Berechnet für die Formel		Gefunden	
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BaO}_6$		1.	2.
Ba	27.45	28.87	27.39 pCt.

Eine solche Zersetzung kann in Folge der Einwirkung des Wassers oder der Kohlensäure der Luft stattfinden, obgleich, wie ich im Anfang vorliegender Mittheilung bemerkt habe, selbst nach anhaltendem Durchleiten jenes Gases durch eine Lösung des Salzes kaum eine merkbare Trübung entsteht.

Ausser dem neutralen Baryumsalz existirt augenscheinlich noch ein saures Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BaO}_6$, obwohl dasselbe äusserst schwierig zu gewinnen und von mir nur in minimalen Quantitäten dargestellt ist. Versetzt man die Säurelösung mit einer ungenügenden Menge Baryhydrat, so entsteht selbst bei grossem Ueberschuss an Säure hauptsächlich ein Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BaO}_6$ und nur in ganz geringer Quantität eben jenes saure Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BaO}_6$, welches in Form durchsichtiger, sechsseitiger Blättchen krystallisirt. Mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet verloren die Krystalle nicht an Gewicht. 0.0463 g Salz bei 130° getrocknet gaben 0.0112 g BaSO_4 oder 14.40 pCt. Ba. Für das Salz $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BaO}_6$ berechnen sich 15.87 pCt. Ba.

Das Bleisalz $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{pb}_5\text{O}_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Erhalten beim Zusammengiessen isocholansuren Ammons und Bleizuckerlösung als amorpher, gallertartiger Niederschlag enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

1) 0.3183 g Salz verloren bei 130° 0.0142 g H_2O ; 0.3034 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.1343 g PbO .

2) 0.3061 g Salz verloren bei 130° 0.013 g H_2O ; 0.2923 g desselben Salzes gaben 0.175 g PbSO_4 .

Berechnet für die Formel		Gefunden	
$\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{pb}_5\text{O}_{12}$		1.	2.
Pb	41.71	41.09	40.88 pCt.
3 H_2O	4.17	4.46	4.24 »

Das Silbersalz $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{Ag}_5\text{O}_{12}$ setzt sich als dichter, faserig-amorpher Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und im Licht beim Trocknen auf 110° schwach nachdunkelt.

0.3266 g bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.184 g $\text{AgCl} = 42.40$ pCt. Ag. Die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{Ag}_5\text{O}_{12}$ verlangt = 42.75 pCt. Ag.

Kupfersalz ($\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{Cu}_5\text{O}_{12} + 2\text{CuO}$) + 5 H_2O unlöslich in Wasser und Alkohol. Erhalten durch Fällen des Ammoniumsalzes mit CuAc_2 . Voluminöser, amorpher, blauer Niederschlag, beim

Trocknen dunkelblau werdend, der Zusammensetzung nach nicht das neutrale, sondern ein basisches Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser.

0.1968 g Salz verloren bei 130° 0.016 g H₂O; 0.1804 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.0623 g CuO.

Berechnet für die Formel		Gefunden
(C ₄₀ H ₅₁ cu ₅ O ₁₂ 2 CuO)		
Cu	27.61	27.60 pCt.
5 H ² O	7.94	8.13 »

Einwirkung von Salpetersäure auf Isocholansäure.

Bekanntlich wird reine Cholansäure durch Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.20) nicht oxydirt, sondern fixirt nur die Elemente des Wassers, um reinauf in Cholecamphersäure überzugehen. Unter gleichen Umständen verhält sich die Isocholansäure anders: unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe oxydirt sich die Säure, die Lösung wird gelb und nach dem Verdampfen hinterbleiben ölige Tropfen, die beim Erkalten zu einem Harz erstarren. Dieses ist eine von der Cholecamphersäure absolut verschiedene Säure und nur wegen Mangel an Material noch nicht von mir untersucht. Vorläufig habe ich nur das Baryumsalz dargestellt, es ist amorph und löst sich nicht in Alkohol.

0.1914 g Salz verloren bei 130° 0.03 g H₂O = 15.67 pCt.; 0.1612 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.0968 g BaCO₃ = 41.13 pCt. Ba.

Tappeiner hat bei der Einwirkung von Salpetersäure auf seine Cholansäure, unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe, die Bildung von Krystallen beobachtet, welche unzweifelhaft Cholecamphersäure waren, ein Umstand, der sich nunmehr leicht durch die Annahme erklärt, dass dieser Beobachter immer eine Mischung von Cholansäure und Isocholansäure in Händen gehabt hat.

St. Petersburg, im Februar 1882.

Forstwissenschaftliches Institut.