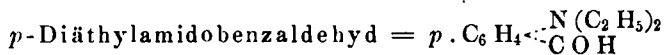


Das Diäthylamidophenylxytrichloräthan erleidet mit Alkali dieselbe Spaltung wie sie für das Dimethylanilincondensationsproduct beschrieben wurde. Der dabei resultirende



ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, selbst Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 41° C.

Die Condensation der tertiären aromatischen Amine mit Chloralhydrat und Spaltung der erhaltenen Producte mit Alkali scheint ein einfacher Weg zu sein, um zu (para) substituirten aromatischen Aldehyden zu gelangen.

Leipzig-Lindenau, im Februar 1886.

### 83. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wenn man bedenkt, wie viel mühevoll Untersuchungen bereits über die Säuren der Galle und namentlich über die Cholsäure ausgeführt worden sind, so muss es auffallend erscheinen, dass man bis jetzt so wenig Aufschluss über die Constitution dieser Substanzen gewonnen hat. Man ist fast versucht, diesen Umstand der bisher befolgten Einseitigkeit in der Methode der Untersuchung zuzuschreiben; dieselbe bestand fast ausschliesslich in dem Studium der Wirkung von Oxydationsmitteln. Hierbei hat man zwar eine Reihe von wohldefinierten kohlenstoffärmeren Säuren erhalten, allein dieselben sind bisher ebensowenig von bekannten Stoffen abzuleiten wie die Cholsäure selbst. Der Gedanke, dass die Verfolgung einer anderen Untersuchungsmethode vielleicht eher geeignet sei, die Cholsäure auf bekannte Verbindungen zurückzuführen, hat mich vor einigen Monaten veranlasst, mich eingehender mit der Cholsäure zu beschäftigen. Die wenigen Beobachtungen, welche mir vorliegen, möchte ich mir erlauben in Kürze aufzuzeichnen, indem ich mir vorbehalte, darüber in der Zeitschrift für physiologische Chemie eingehender zu referiren.

Die Cholsäure ist zuerst in sorgfältigster Weise von Strecker<sup>1)</sup> studirt worden. Dieser ausgezeichnete Forscher hat auch ihre Zusammensetzung ermittelt, und die Formel  $C_{24}H_{40}O_5$ , welche er für dieselbe aufstellte, ist als wohlbegründet von der Mehrzahl der heutigen Chemiker anerkannt. Durch die Untersuchungen von Hoppe-Seyler<sup>2)</sup>, welche etwa 10 Jahre später erschienen, wurden die äusseren Charaktere dieser Verbindung, namentlich auch ihre optischen Eigenschaften noch genauer erforscht und die Beobachtungen über eine ganze Reihe krystallisirter Derivate ausgedehnt.

Bekanntlich kostet die Darstellung der Säure aus der Galle stets einige Mühe; hat man sie aber einmal im krystallisirten Zustande erhalten, so bietet die Reinigung keine Schwierigkeiten mehr; sie geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, aus welchem beim Erkalten glänzende quadratische Octaëder erhalten werden, welche von Strecker<sup>3)</sup> analysirt und von Kopp gemessen worden sind.

Strecker glaubte die Zusammensetzung der Krystalle durch die Beobachtung des Gewichtsverlustes, welchen sie beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  erleiden, vollkommen festgestellt zu haben. Der Verlust betrug nach seinen Bestimmungen 9.9—10 pCt.; als Rückstand hinterblieb reine Cholsäure, und den octaëdrischen Krystallen wurde daher die Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$  zuerkannt, welcher 9.94 pCt. Wasser entspricht. Eine Elementaranalyse ist mit den Krystallen nicht ausgeführt worden; wäre dies geschehen, so würde es Strecker nicht entgangen sein, dass die Krystalle anstatt  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser 1 Molekül Alkohol enthalten, und somit die Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O = C_{26}H_{46}O_6$  besitzen. Es sei mir gestattet diese Behauptung im Folgenden analytisch zu begründen.

Cholsäure, in heissem, absolutem (99.5 pCt.) Alkohol gelöst, scheidet sich bei langsamem Erkalten der Lösung in der Form so gut ausgebildeter glänzender Octaëder und Tetraëder aus, dass an der Einheitlichkeit der Verbindung Niemand zweifeln kann. Beim Erwärmen der in vacuo getrockneten Substanz auf  $120—130^{\circ}$  erhielt ich in naher Uebereinstimmung mit Strecker einen Gewichtsverlust 1. von 10.95, 2. von 10.75 pCt.  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser wiegen fast genau so viel wie 1 Molekül Aethylalkohol; die Summen ihrer Gewichtseinheiten verhalten sich wie 45:46. Während eine Verbindung  $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$  9.94 pCt. Wasser enthalten würde, entspricht der Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$  ein Gehalt von 10.13 pCt. Alkohol. Die analytischen Daten von Strecker, welche genauer sind als die meinen, sprechen also nicht gegen die Anwesenheit des Alkohols in den

<sup>1)</sup> Strecker, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 1.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler, Journ. pr. Chem. LXXXIX, 83, 257, 281.

<sup>3)</sup> Strecker, l. c.

Krystallen. Aus 0.2150 g der in vacuo getrockneten Krystalle wurden erhalten 0.5421 g Kohlensäure und 0.1957 g Wasser. Diese Zahlen befinden sich in Uebereinstimmung mit der Theorie der Verbindung  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ .

	Theorie		Versuch
$C_{26}$	312	68.72	68.76 pCt.
$H_{46}$	46	10.13	10.11 »
$O_6$	96	21.15	— »
	454	100.00	

Eine Verbindung mit  $2\frac{1}{2}$  Wasser würde verlangen 63.58 pCt. Kohlenstoff und 9.95 pCt. Wasserstoff. Dass die Krystalle in der That Alkohol enthalten, kann leicht durch einen Destillationsversuch erkannt werden; beim Erhitzen von 6 g der fraglichen, in einem Siedekölbchen befindlichen Krystalle im Luftbade auf  $130^{\circ}$  konnten gegen 0.5 g einer farblosen Flüssigkeit gesammelt werden, welche den Geruch, die Brennbarkeit und alle Reactionen des Alkohols zeigte und deren Siedetemperatur  $79^{\circ}$  war; die wirklich in den Krystallen enthaltene Menge Alkohol betrug 0.6 g.

Es wird angegeben, dass die aus Alkohol erhaltenen Krystalle an der Luft verwittern. Dies mag ebensowohl durch die Feuchtigkeit als durch die Trockenheit der Luft bedingt sein, denn während die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure kaum etwas an ihrem Gewicht verlieren, werden sie durch Wasser leicht zersetzt. Schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser sieht man sie trübe werden; mit dem Austritt des Alkohols aus der Verbindung ist die Aenderung der Krystallform verknüpft. Beim Kochen mit Wasser erhält man ein weisses Krystallpulver von wasserfreier Cholsäure; im Vacuum getrocknet verliert dasselbe beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  so gut wie nichts an Gewicht. Bei dieser Gelegenheit ist auch die Cholsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt worden. Es hat sich gezeigt, dass dabei ebenfalls wasserfreie Cholsäure erhalten wird.

Die gewonnenen mikroskopischen Krystalle (die Cholsäure löst sich nach Strecker in 750 Theilen kochenden und in 4000 Theilen kalten Wassers) konnten ohne den geringsten Gewichtsverlust längere Zeit auf  $130^{\circ}$  erhitzt werden, schmolzen bei  $195^{\circ}$  und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen, welche für die Reinheit der benutzten Cholsäure sprechen.

	Theorie		Versuch
$C_{24}$	288	70.59	70.42 pCt.
$H_{40}$	40	9.80	9.92 »
$O_5$	80	19.61	— »
	408	100.00	

Strecker hat festgestellt, dass die Cholsäure, aus wässrigen Flüssigkeiten krystallisirt, nicht in Octaëdern auftritt, sondern in rhom-

bischen Tafeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und welche ebenfalls von Kopp gemessen worden sind. Latschinoff<sup>1)</sup> hat jüngst eine Analyse bekannt gemacht, welche für einen Gehalt von  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser zu sprechen scheint. Er fand nämlich als Gewichtsverlust beim Erhitzen der prismatischen Cholsäure 6.36 pCt., während die Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$  nur einen solchen von 4.22 pCt. beansprucht. Die Erklärung dafür ist in dem Umstande zu suchen, dass Latschinoff die prismatischen Krystalle aus einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung der Cholsäure isolirte, wodurch es bedingt war, dass die Krystalle neben Wasser noch etwas Alkohol gebunden enthielten; zu eigener Information verdünnte ich eine kalte alkoholische Cholsäurelösung mit dem gleichen Volum Wasser. Innerhalb einiger Stunden hatte sich eine Menge Krystalle ausgeschieden, welche der Hauptsache nach aus schönen Prismen bestanden, jedoch, wenn auch in geringerem Maasse, Tetraëder enthielten. Im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet und auf 120 bis 130° erhitzt, verloren diese Krystalle 7.27 pCt. an Gewicht; ein Destillationsversuch belehrte mich, dass hier an Stelle von Wasser verdünnter Alkohol sich verflüchtigte. Das beste Mittel, die Cholsäure in der prismatischen Form mit 1 Molekül Krystallwasser zu erhalten, besteht in dem Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure. In Eisessig löst sich die Cholsäure äusserst leicht; aus der sehr concentrirten heissen Lösung krystallisirt sie jedoch in Form von Nadeln in wasser- und essigsäurefreiem Zustand aus. Versetzt man eine kalte essigsäure Lösung der Cholsäure mit Wasser bis zur milchigen Färbung, so entstehen nach kurzer Zeit prismatische Krystalle, welche, wie es Strecker festgestellt hat, 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Im Vacuum getrocknet verloren nämlich 1) 0.3885 g beim Erhitzen auf 120—130° 0.0180 g Wasser oder 4.62 pCt., 2) 0.3672 g 0.0165 g Wasser oder 4.49 pCt. ihres Gewichts, während die Verbindung  $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$  4.22 pCt. beansprucht.

Die Cholsäure krystallisirt sonach aus wässrigen Lösungen in zwei Zuständen: 1) wasserfrei in mikroskopischen Krystallen aus heissem Wasser, 2) in Form rhombischer Tafeln mit 1 Molekül Wasser aus kalten Lösungen, z. B. aus sehr verdünnter Essigsäure. Aus der Lösung der Säure in heissem Alkohol wird keine Cholsäure erhalten, sondern eine sehr lockere in quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung derselben mit Alkohol, welche schon bei 100°, schneller bei 120—130° in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Der Gehalt dieser Verbindung an Alkohol beträgt 1 Molekül und entspricht somit dem Gehalt des prismatischen Cholsäurehydrats an Wasser. Wie man das Wasser als Krystallwasser betrachtet, kann man den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3044.

Alkohol in der Verbindung Krystallalkohol nennen; es liegt jedoch nahe, die Addition von Wasser und Alkohol auf die ungesättigten Atomgruppen des Cholsäuremoleküls zurückzuführen, durch welche eine ähnliche Fixirung bewirkt werden mag, wie sie beim Chloral angenommen wird.

Die Additionsfähigkeit der Cholsäure beschränkt sich nicht auf den Aethylalkohol, vielmehr werden auch andere Alkohole durch dieselbe gebunden. Die dabei entstehenden Alkoholate zeigen denselben Charakter wie die Aethylverbindung; sie werden sowohl durch die Einwirkung des Wassers wie durch blosses Erhitzen zersetzt, wobei der Alkohol sich verflüchtigt. So gewinnt man z. B. eine Verbindung mit Methylalkohol in schönen Krystallen, welche jedoch nicht dem quadratischen System angehören und deren Untersuchung ich mir noch vorbehalte. Die Verbindungen mit den Homologen des Aethylalkohols in der aufsteigenden Reihe krystallisiren um so leichter, je niedriger der Kohlenstoffgehalt derselben ist; auch die ungesättigten Alkohole verbinden sich mit der Cholsäure. Man erhält aus der Lösung in Allylalkohol wohlausgebildete Krystalle einer Verbindung  $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$ , welche in vacuo getrocknet beim Erhitzen auf  $120 - 130^{\circ}$  12.30 pCt. Allylalkohol verloren, während die Theorie der angeführten Formel 12.44 pCt. verlangt und welche bei der Verbrennung folgende Werthe ergaben:

	Theorie		Versuch
$C_{27}$	324	69.52	69.25 pCt.
$H_{46}$	46	9.87	9.83 »
$O_6$	96	20.61	— »
	466	100.00	

Ausser mit Alkoholen verbindet sich die Cholsäure auch mit Ketonen; wenigstens erhält man mit Aceton eine Verbindung, welche entsprechend den Alkoholaten und dem Hydrat 1 Molekül Aceton enthält; manche andere Körperklassen mögen noch dieser Addition fähig sein; die Untersuchung bedarf hier noch der Vervollständigung, welche nach Maassgabe der zu Gebote stehenden Kräfte bewirkt werden soll.

### Reduction der Cholsäure.

Die zu den beschriebenen Versuchen angewendete Cholsäure war aus gefaulter Rindergalle in der Weise dargestellt worden, dass man die aus ihr durch Fällen mit Essigsäure niedergeschlagenen Säuren in Natronlauge löste, nach dem Einleiten von Kohlensäure die Lösung zur Trockne verdampfte, die zurückbleibenden Natriumsalze mit Alkohol behandelte und den alkoholischen Auszug mit Aether fällte. Cholsaures Natrium scheidet sich hierbei in farblosen Nadeln aus, welche jedoch in einer halb flüssigen braunen Masse eingebettet liegen. Al-

kohol, welcher das natürlichste Mittel scheint, diese öligen Salze zu entfernen, löst auch, namentlich wenn er wasserhaltig ist, ziemlich viel von den Krystallen; in sehr befriedigender Weise gelingt das Auswaschen mit Amylalkohol; wird der Krystallbrei mit diesem Mittel angerührt und auf dem Saugfilter wiederholt gewaschen, so hinterbleibt das cholsaure Natrium in nahezu reinem Zustande, und die daraus mit Hülfe von Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Cholsäure ist sogleich krystallisirt und nach der Ueberführung in die Alkoholverbindung völlig rein.

Obwohl dies Verfahren in qualitativer Hinsicht nichts zu wünschen übrig lässt, waren die Ausbeuten, welche dabei erzielt wurden, nicht sehr beträchtlich; in einem Fall, in welchem die Galle besonders lange der Fäulniss ausgesetzt war, konnte auf dem angegebenen Wege gar keine Cholsäure erhalten werden, und doch waren die rohen soeben ausgefallten Gallensäuren nicht harzig, sondern körnig und verriethen eine krystallische Beschaffenheit; man sah sich daher nach einem andern Verfahren zur Darstellung der Cholsäure aus diesen Massen um und glaubte dies in der Behandlung mit Essigsäure gefunden zu haben. Rührt man die rohen aus gefaulter Galle gefällten Säuren mit wenig Eisessig an, so sieht man alsbald einen Brei mikroskopischer farbloser Krystalle entstehen, während die amorphen braunen Verunreinigungen in die essigsäure Lösung gehen. Wird dieser Brei auf ein Saugfilter gebracht und mit Essigsäure gewaschen, so wird er vollkommen weiss und liefert getrocknet ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver.

Die Annahme, dass auf diesem Wege Cholsäure isolirt worden sei, ging jedoch bei näherer Bekanntschaft mit der Substanz bald in Zweifel über, und dieser wurde noch beträchtlich vermehrt durch die kürzlich erschienene Arbeit Latschinoff's<sup>1)</sup>, welcher nachgewiesen hat, dass neben der Cholsäure noch eine zweite ähnliche Säure, die Choleinsäure, aus der Galle erhalten werden kann. Nachdem sich die von mir isolirte Substanz in einigen wesentlichen Punkten von der Cholsäure verschieden gezeigt hatte, gelangte ich zu der Vermuthung, dass die Choleinsäure möglicherweise darin enthalten sei und bin in dieser Vermuthung auch nicht getäuscht worden. Als durch Umkrystallisiren aus Eisessig die etwa noch darin vorhandene Cholsäure, und durch Behandlung mit Aether die Fettsäuren vollends entfernt waren, gelang es leicht durch mehrfach wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol aus der weissen Krystallmasse eine Substanz zu isoliren, die in allen wesentlichen Eigenschaften mit der Choleinsäure von Latschinoff übereinstimmt und bei deren Analyse Werthe gefunden werden, welche der von Latschinoff aufgestellten Formel

<sup>1)</sup> Latschinoff, diese Berichte XVIII, 3044.

$C_{25}H_{42}O_4$  entsprechen. Es wurde nämlich in der bei 120 — 130° getrockneten Substanz gefunden 73.78 pCt. Kohlenstoff und 10.64 pCt. Wasserstoff, während die Formel Latschinoff's 73.89 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff verlangt.

Während die Reindarstellung der Choleinsäure in der einfachsten Weise, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht geschehen kann, stösst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn man versucht die Isolirung mit Zuhülfenahme des Baryumsalzes nach dem Verfahren von Latschinoff auszuführen. Die in Wasser fast unlöslichen krystallisirten Baryumsalze, welche man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der von der Cholsäure durch Waschen mit Essigsäure befreiten Gallensäuren gewinnt, lösen sich zunächst leicht in warmem Alkohol; beim Erkalten trübt sich die Lösung und man erhält das Baryumsalz als farblose, amorphe harte Masse. Wird diese Operation mit absolutem Alkohol vier- oder fünfmal wiederholt, so ist man nicht mehr im Stande, das Salz in alkoholische Lösung überzuführen, denn dasselbe erstarrt plötzlich zu einem dicken Brei mikroskopischer schillernder Blättchen, welche nun in absolutem Alkohol unlöslich sind; durch Hinzufügen von Wasser wird dieses Salz zersetzt, nimmt Krystallwasser auf und ist nun in Alkohol löslich. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Salz von dem stearinsäuren Baryum, welches auch in verdünntem Alkohol unlöslich ist. Die Fettsäuren sind zudem der Hauptsache nach mit Hilfe von Aether so leicht den Gallensäuren zu entziehen<sup>1)</sup>, dass hier eine grobe Verunreinigung mit Stearinsäure vollkommen ausgeschlossen ist. Das Studium dieses merkwürdigen Baryumsalzes, welches ich für eine einheitliche Verbindung halte, ist noch nicht beendet; es hat aber zu der Erkenntniss geführt, dass aus ihm neben der Choleinsäure noch eine andere feste Säure gewonnen wird, welche man leicht direct aus dem oben erwähnten Rohmaterial erhalten kann.

Wenn man nämlich das Umkrystallisiren der weissen Krystallmasse aus Eisessig fünf- oder sechsmal wiederholt, so erhält man radial gestellte weisse Nadeln, schwer löslich in Essigsäure, welche oberflächlich betrachtet, mit der Choleinsäure verwechselt werden können; bei näherem Studium jedoch erweisen sie sich verschieden von dieser. Während die Choleinsäure bei 185—190° schmilzt, liegt die Schmelztemperatur der neuen Substanz um etwa 20° niedriger, zwischen 160 und 170° und nimmt durch Umkrystallisiren, Extraction der Substanz mit Aether etc. nicht zu; eine wesentliche Verschiedenheit liegt in dem Verhalten zu Alkohol. Während die Choleinsäure in kaltem Alkohol schwer löslich ist (nach Latschinoff schwerer als Cholsäure, welche über 20 Gewichtstheile braucht), löst sich darin

<sup>1)</sup> Vergl. P. Latschinoff, diese Berichte XIII, 1911.

die neue Säure mit der grössten Leichtigkeit; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man einen Syrup, welcher nach einigen Stunden vollkommen zu einer strahligen Krystallmasse, vermuthlich einer Verbindung mit Alkohol, erstarrt.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, werden jedoch durch einen Ueberschuss von Alkali aus der Lösung als Oele niedergeschlagen; das Ammoniaksalz hinterlässt beim Erwärmen die freie Säure. Von der Cholsäure ist die Verbindung verschieden: 1) durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, 2) durch die Schwerlöslichkeit in Essigsäure, 3) durch den Geschmack. Während die Cholsäure eher süss als bitter schmeckt, besitzt die neue Säure einen rein bitteren Geschmack und bewirkt zugleich ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde, ähnlich dem Saponin.

4. Das Natriumsalz der Säure wird durch 10 pCt. Natronlauge aus wässriger Lösung gefällt, während die Lösung des cholsauren Natriums unter diesen Umständen klar bleibt.

5. Das Baryumsalz der Säure wird aus ihrer selbst sehr verdünnten Lösung in Ammoniak durch Chlorbaryum in der Kälte gefällt, während zum Fällen des cholsauren Baryums Erhitzen der concentrirten Mischung erforderlich ist.

Die neue Säure steht sonach der Choleinsäure sehr viel näher als der Cholsäure, und diesem Verhalten entspricht auch ihre Zusammensetzung. Die Analyse der bei 120—130° getrockneten Substanz hat folgende Werthe ergeben, welche mit den für die Formel  $C_{24}H_{40}O_4$  berechneten zusammengestellt sind:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>24</sub>	288	73.46	73.22	73.32 pCt.
H <sub>40</sub>	40	10.21	10.17	10.39 »
O <sub>4</sub>	64	16.33	—	— »
	392	100.00		

Die Analyse des Baryumsalzes, welches aus Alkohol umkrystallirt werden kann, zeigt, dass hier wie in der Choleinsäure eine einbasische Säure vorliegt. Der Formel  $(C_{24}H_{39}O_4)_2Ba$  entspricht:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>24</sub>	288	62.68	62.22	— pCt.
H <sub>39</sub>	39	8.48	8.67	— »
O <sub>4</sub>	64	13.93	—	— »
Ba	68.5	14.91	—	14.66 »
	459.5	100.00		

Drückt die von mir aufgestellte Formel  $C_{24}H_{40}O_4$  die wahre Zusammensetzung der neuen Säure aus, so erkennt man unschwer einen



Zusammenhang sowohl mit der Cholsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$ , wie mit der Choleinsäure,  $C_{25}H_{42}O_4$ . Die neue Säure kann als Cholsäure betrachtet werden, aus welcher ein Atom Sauerstoff ausgetreten ist; dem entsprechend mag sie den Namen Desoxycholsäure führen. Die Choleinsäure ist ihr homolog, denn sie enthält eine Methylengruppe mehr (siehe Latschinoff l. c.).

Dass der Zusammenhang meiner Säure mit der Cholsäure keine leere Speculation ist, ergibt sich aus der Thatsache, dass diese bei der Fäulniss zu Desoxycholsäure reducirt wird:  $C_{24}H_{40}O_5 + H_2 = C_{24}H_{40}O_4 + H_2O$ . 12 g Cholsäure von erprobter Reinheit wurden als Natriumsalz mit einer Pancreasdrüse und 6 L Wasser der Fäulniss bei 38—40° überlassen. Nach Verlauf von 4 Tagen zeigte sich keine wesentliche Veränderung; als die Fäulniss jedoch durch Hinzubringen einer neuen Pancreasdrüse frisch angeregt und die ehemalige Cholsäure nach abermals 4 Tagen isolirt wurde, zeigte sie sich wesentlich verändert. Nachdem die Säure von den anhaftenden Fettsäuren durch Behandlung mit Aether vollkommen befreit war, wurde sie aus Eisessig viermal umkrystallisirt; die gewonnenen nadelförmigen Krystalle schmolzen zwischen 160 und 170° und boten alle sonstigen Merkmale der Desoxycholsäure. Bei der Analyse der bei 120—130° getrockneten Säure wurden erhalten Kohlenstoff 72.75 pCt., Wasserstoff 10.32 pCt. Die Desoxycholsäure beansprucht 73.46 pCt. Kohlenstoff und 10.21 pCt. Wasserstoff; obwohl eine grössere Genauigkeit der Analyse wünschenswerth wäre, scheint mir doch der Nachweis geführt zu sein, dass die Cholsäure bei der Fäulniss durch Reduction in die Desoxycholsäure übergeführt wird<sup>1)</sup>. Ob diese Reduction dem

<sup>1)</sup> Es möge hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 59, 129) bereits ein Gemenge von Desoxycholsäure und Choleinsäure in Händen gehabt und sogar analysirt hat. Er beschrieb die Substanz unter dem Namen Choloïdinsäure und verwechselte sie mit dem von Demarcay ebenso genannten, durch Erhitzen der Cholsäure entstehenden Product, dessen einheitliche Beschaffenheit später von Hoppe-Seyler (Journ. pr. Chem. 89, 83) in Frage gestellt worden ist. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass auch die Choloïdinsäure von Gorup-Besanez in Misseredit kam und bald der Vergessenheit anheim fiel. Sie wird als eine weisse, zerreibliche Masse geschildert, welche, ohne zu schmelzen, bei 120° getrocknet werden kann. Diese Masse repräsentirt die Gesamtheit der in der gefaulten Galle enthaltenen in Aether unlöslichen Säuren. Gorup-Besanez weist darauf hin, dass man um so mehr Choloïdinsäure und um so weniger Cholsäure erhält, je höher die Temperatur bei der Fäulniss war; aus dieser Aeusserung und aus den mitgetheilten Analysen der Substanz lässt sich entnehmen, dass bei lange fortgesetzter Fäulniss wohl die ganze Menge der Cholsäure zu Desoxycholsäure reducirt wird; er fand nämlich in seiner Säure 72.97 pCt. Kohlenstoff und 10.16 pCt. Wasserstoff, ein Werth, welcher dem von mir für

von Liebig gelehrten Uebergange der Aepfelsäure in Bernsteinsäure durch die Fäulniss völlig an die Seite zu stellen ist, muss die weitere Untersuchung lehren; es ist allerdings wahrscheinlich, dass auch hier eine Substitution des Hydroxyls durch Wasserstoff erfolgt, und es ist mir kein Fall bekannt, in welchem ein anders gebundenes Sauerstoffatom bei der Fäulniss eliminirt wird.

Die Cholsäure enthält mit hoher Wahrscheinlichkeit neben der Carboxylgruppe mindestens ein Hydroxyl; dies geht aus der Bildung ihres letzten Anhydrids, des Dyslisins hervor, welches unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser gebildet wird. Nach Baumstark<sup>1)</sup> erhält man zudem aus dem Aethylester der Cholsäure eine Benzoylverbindung, welche jedoch, da sie im amorphem Zustande gewonnen wurde, noch der näheren Untersuchung bedarf.

In welcher Form der übrige Sauerstoff in der Cholsäure enthalten ist, bleibt noch völlig räthselhaft; die bisher publicirten Forschungen haben hierüber keine positiven Fingerzeige gegeben; einige Versuche, welche ich über die Veränderung der Cholsäure durch die Wärme angestellt habe, brachten mir die Erkenntniss, dass diese Substanz bei länger andauerndem Erhitzen vollkommen, theils in gasförmige, theils in flüssige Substanzen zersetzt wird, und dass die letzteren, deren Siedetemperatur zwischen 90 und 400° liegt, in allen Fractionen sauerstoffhaltig sind. Baumstark<sup>2)</sup> hat bei einem ähnlichen Versuche Phenol erhalten; mir war es nicht möglich Phenol nachzuweisen, und ich glaube auch nicht, dass aromatische Kerne im Molekül der Cholsäure enthalten sind; das rohe flüssige Destillat der Cholsäure sondert sich in zwei Schichten, deren untere aus der wässerigen Lösung einer starken Säure besteht, welche meinen Erfahrungen nach Acrylsäure sein könnte. Der oberen in Wasser unlöslichen Schicht können mit Hülfe von Kalilauge kleine Mengen von Fettsäuren entzogen werden, deren Siedetemperatur sehr hoch hinauf reicht; bei weitem die Haupt-

die Desoxycholsäure erhaltenen sehr nahe steht und sich sehr wesentlich von dem für die Cholsäure berechneten unterscheidet.

Die »Choloidinsäure«, welche Gorup-Besanez aus der gefaulten Galle des Schweins, sowie des Menschen isolirte, besass nach seinen Analysen dieselbe Zusammensetzung wie das Präparat der Rindergalle; es scheint mir der Mühe werth, unter Zuhülfenahme der neugewonnenen Kenntnisse, diese Gallen im gefaulten Zustande auf's Neue zu untersuchen. Die Hypocholsäure,  $C_{25}H_{40}O_4$ , welche Strecker (Ann. Chem. Pharm. LXX, 191) in der Schweinegalle auffand, sowie die Anthropocholsäure, deren Kenntniss wir Baeyer (Zeitschr. phys. Chem. III, 293) verdanken, könnten durch die Fäulniss in demselben Sinne reducirt werden wie die Cholsäure, vorausgesetzt, dass nicht ein Zweifel in die Einheitlichkeit dieser Verbindungen begründet erscheint.

<sup>1)</sup> F. Baumstark, diese Berichte VI, 1185.

<sup>2)</sup> F. Baumstark, diese Berichte VI, 1185 und 1377.

menge des Destillates bildet der in Alkali unlösliche Antheil, und in diesem die Fractionen, welche jenseits 300° sieden. Aus diesen viscosen Flüssigkeiten lassen sich mit Hilfe rauchender Salpetersäure Nitroverbindungen, mit Hilfe von Brom Bromverbindungen gewinnen, welche jedoch nicht in einheitliche Individuen zerlegt werden konnten, ebenso wenig wie die festen Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen; vergeblich habe ich mich bemüht, in den verschiedenen Fractionen die Glieder bekannter Körperklassen zu erkennen; weder Aldehyd- noch Ketonreactionen, welche heute in so reichlicher Auswahl zur Verfügung stehen, führten zu einem bestimmten Ergebniss. Wie bereits Baumstark gefunden hat, färben sich die Destillationsproducte mit Zucker und Schwefelsäure roth; ganz besonders thun dies die niedrig siedenden Fractionen; ich bin überzeugt, dass man an der Hand dieser Reaction den Stoff, welcher die Pettenkofer'sche Gallenreaction der Cholsäure bedingt, wird fassen können, allein hierzu darf es voraussichtlich eines bedeutenden Aufwandes von Material. Besonders aber gebe ich mich der Hoffnung hin, dass das consequente Studium der Desoxycholsäure einigen Aufschluss über die Atomcomplexe liefern wird, welche dem Molekül der Cholsäure zu Grunde liegen.

Freiburg, i./B., den 6. Februar 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

#### 84. D. Mendelejeff: Ueber die nach den Veränderungen des specifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser.

(Uebersetzt von L. Jawein.)

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da unter den Eigenschaften der Lösungen das specifische Gewicht derselben ein grosses praktisches und theoretisches Interesse darbietet, so habe ich alles sich auf das klassische Beispiel der Schwefelsäurelösungen <sup>1)</sup> beziehende Material gesammelt, verglichen und (unter Mit-

<sup>1)</sup> Die früheren Untersuchungen (von Dalton, Vauquelin, Dorcet, Parkes, Ure und Meissner) ebenso wie einige neuere mussten bei Seite gelassen werden. Es blieben dann die Untersuchungen von Bineau, Marignac, Kremers, Kolb, Schertel, Lunge und Naef, Ostwald, Winkler und mir, wobei sich herausstellte, dass diejenigen von Marignac, Kremers und Ostwald vorzuziehen seien.