

**106. P. Latschinoff: Ueber Cholansäure und Biliansäure.**  
(Eingegangen am 27. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Cholansäure.

Die aus Choleinsäure dargestellte rohe Cholansäure<sup>1)</sup> wird zur Reinigung in Diäthyl (resp. -methyl) cholansäure verwandelt (siehe unten), und dieselbe durch Kochen mit Aetzbaryt verseift. Die auf diese Weise gereinigte Cholansäure gab mir bei drei Analysen als Mittel: 66.13 pCt. Kohlenstoff und 8.53 pCt. Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen mit den von mir früher<sup>2)</sup> erhaltenen, nämlich: 66.10 pCt. Kohlenstoff und 8.43 pCt. Wasserstoff im Mittel, und mit der von Cleve<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Formel:  $C_{24}H_{36}O_7$ , welche verlangt: 66.07 pCt. Kohlenstoff und 8.25 pCt. Wasserstoff, vollkommen überein. Dennoch kann sie nicht angenommen werden, da die aus der Choleinsäure,  $C_{25}H_{42}O_4$ , und der Dehydrocholeinsäure,  $C_{25}H_{38}O_4$ , hervorgehende Cholansäure,  $C_{25}$ , enthalten muss; in solchem Falle ist aber nur eine Formel, welche 66.01 pCt. Kohlenstoff und 8.37 pCt. Wasserstoff enthält, nämlich:  $C_{25}H_{38}O_7 + \frac{1}{4}H_2O$ , wobei die Annahme eines Viertel-moleküls Wasser ebenso nothwendig und begründet erscheint, wie in analoger Weise für die Cholsäure.

Die Eigenschaften der Cholansäure sind bereits aus den vorhergehenden Abhandlungen bekannt; an dieser Stelle will ich nur die Löslichkeitsverhältnisse der Cholansäure in absolutem Alkohol (98.5 pCt.) bei 18° C. anführen. Gewicht der Lösung = 18.433 g; darin enthaltene Säure = 0.251 g; demnach lösen 100 Theile Alkohol 1.37 Theile Säure auf, oder es braucht 1 Theil Säure 73 Theile Alkohol zur Auflösung. Nach Tappeiner soll sich 1 Theil Säure in 31 Theilen Alkohol lösen. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt die Säure aus gesättigter, alkoholischer Lösung in grossen, länglichen Tafeln oder flachen Prismen. Dargestellt und analysirt wurden die Baryumsalze und die Aether der Cholansäure.

#### Neutrales Salz.

Dasselbe wurde durch vorsichtiges Zusetzen von Alkohol zur wässrigen Lösung erhalten; nach einiger Zeit bildeten sich grosse, tafelförmige Krystalle; 0.3856 g des zerriebenen Salzes verloren während des Stehens im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck 0.0528 g Wasser, oder 13.69 pCt.; beim Erwärmen bis auf 135° C. weitere 0.0033 g Wasser, im Ganzen 0.0594 g oder 14.55 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3039.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1052.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. 35, 432.

Das Salz war auch durch Kochen der wässrigen Lösung erhalten; die ausgeschiedenen Krystalle bildeten durchsichtige Tafeln.

Durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt es in grossen, kreisartig an einander gelagerten Blättchen aus. Der Krystallwassergehalt bei diesen Salzen von verschiedener Darstellung ändert sich nicht.

	Berechnet für die Formeln	
	$C_{75}H_{35}Ba_3O_7$	$C_{25}H_{35}Ba_3O_7 + \frac{1}{4}H_2O$
Ba	31.49	31.29 pCt.
6 H <sub>2</sub> O	14.20	14.12 »

Gefunden im Mittel aus 6 übereinstimmenden Analysen

Ba	31.29 pCt.	H <sub>2</sub> O	14.31 pCt.
----	------------	------------------	------------

Meine früheren Bestimmungen<sup>1)</sup> ergaben im Durchschnitt 31.03 pCt. Baryum und 14.48 pCt. Wasser. Vier unter einander übereinstimmende Löslichkeitsbestimmungen für obiges Salz in Wasser ergaben: 100 Theile Wasser lösen bei 18° 4.12 Theile wasserhaltiges Salz, oder 1 Theil Salz erfordert 24.25 Theile Wasser zur Auflösung.

Das optische Drehungsvermögen bei derselben Temperatur wurde gefunden:  $+ \alpha_D = 5.5^0$  bei einer Länge der Flüssigkeitssäule von 300 mm, ferner beim Procentgehalt = 3.6384 und 1.017 spec. Gew. Hieraus ergibt sich:  $[\alpha_D] = + 49.37^0$ .

### Saure Baryumsalze.

Zur Darstellung des sauren Salzes wird die alkoholische Lösung der Cholansäure nur bis zu einem Drittel mit Aetzbaryt neutralisirt. Der hierbei entstehende voluminöse, gallertartige, mit heissem Alkohol ausgewaschene Niederschlag enthält 16—18 pCt. Baryum und stellt demnach ein Gemenge des einfachsauren mit dem zweifachsauren Salze dar. Ein ähnlicher Niederschlag bildet sich, wie Tappeiner zuerst gezeigt hat, beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung des neutralen Salzes. Kocht man diesen Niederschlag mit Alkohol aus, so geht die Cholansäure, nach Angabe Cleve's<sup>2)</sup>, in Lösung. In der That scheiden sich aus den abgedampften alkoholischen Auszügen tafelförmige 2—3 pCt. Baryum enthaltende Krystalle aus. Kocht man denselben Niederschlag mit Wasser aus, so beobachtet man die Bildung des neutralen Salzes und auch beider sauren Salze. Das zweifachsaure Salz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Auszüge in der Form undeutlich krystallinischer Häutchen ab, während das einfachsaure Salz aus den verdampften Filtraten des vorhergehenden

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

in deutlichen Prismen oder Täfelchen krystallisirt. In den Mutterlaugen bleibt das neutrale Salz und kann daraus durch Alkohol ausgeschieden werden.

Das zweifachsaure Salz liefert bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für die Formeln		Gefunden			
	$C_{25}H_{37}BaO_7$	$C_{25}H_{37}BaO_7 + \frac{1}{4}H_2O$			
Ba	13.24	13.15	13.84	12.04	14.88 pCt.
$2H_2O$	6.50	6.27	5.63	4.89	6.07 »

Ein vollständig reines Salz lässt sich demzufolge nicht gewinnen.

Das einfachsaure Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für die Formeln		Gefunden			
	$C_{25}H_{36}BaO_7$	$C_{25}H_{36}BaO_7 + \frac{1}{4}H_2O$			
Ba	23.42	23.24	23.59	23.51	pCt.
+ $2H_2O$	5.80	5.75	6.61	6.57	»

Dieses Salz wurde auch auf andere Weise dargestellt; man setzt nämlich soviel Barytlösung zur alkoholischen Cholansäure, dass nur zwei Drittel derselben neutralisirt werden. Der undeutlich krystallinische Niederschlag enthielt 22.64 pCt. Baryum, wurde aber durch Auswaschen mit Wasser in das neutrale und das zweifachsaure Salz mit 15.85 pCt. Baryumgehalt zersetzt; ersteres ist in den Waschwässern enthalten, während letzteres auf dem Filter bleibt. Um die Zersetzung des zweifachsauren Salzes zu verhüten, muss für einen Ueberschuss des neutralen Salzes gesorgt werden, so dass ungefähr auf ein Theil sauren Salzes zwei Theile des neutralen kommen. Sättigt man in einer Lösung  $\frac{8}{9}$  der Cholansäure mit Aetzbaryt und verdünnt mit heissem Wasser, so bilden sich wirklich nur tafelförmige Krystalle mit einem Baryumgehalt von 22.65 pCt.; dampft man die Filtrate davon ein, so erhält man wiederum Krystalle mit 24.06 pCt. Baryumgehalt. Somit kann die dreibasische Natur der Cholansäure als erwiesen betrachtet werden, eine Annahme, mit welcher überdies die Existenz folgender drei Aether jener Säure übereinstimmt.

#### Aether der Cholansäure.

Beim Erhitzen von cholansauerm Blei mit Jodäthyl und Alkohol im Wasserbade in Röhren entsteht hauptsächlich Diäthylcholansäure, doch entstehen nebenbei auch in geringen Mengen Monoäthylcholansäure und der neutrale Aether. Letzterer wird von den Säuren durch Behandlung mit Sodalösung, die Säuren aber vermittels ihrer Bleisalze von einander getrennt; das monoäthylcholansäure Blei ist in Alkohol schwer, das diäthylcholansäure dagegen leicht löslich.

Die Diäthylcholansäure ist von mir mit allen ihren Eigenschaften unter dem Namen »Tetraäthylcholansäure« beschrieben und

analysirt worden<sup>1)</sup>. Das Mittel aus zwei damals ausgeführten Analysen ergab: 68.42 pCt. Kohlenstoff und 8.97 pCt. Wasserstoff. Neuerdings dargestellte Säure gab, mit chromsaurem Blei verbrannt, folgende Zahlenresultate:

0.159 g Diäthylcholansäure vom Schmelzpunkt 130—131° C. gaben 0.1324 g Wasser und 0.4003 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formeln		Gefunden
	$C_{25}H_{36}(C_2H_5)_2O_7$	$C_{25}H_{36}(C_2H_5)_2O_7 + \frac{1}{4}H_2O$	
C	68.77	68.17	68.62 pCt.
H	9.09	9.11	9.24 »

Ganz auf dieselbe Weise wurde die analoge Dimethylcholansäure dargestellt; sie krystallisirt aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176°.

1) 0.2075 g bei 130° getrockneter Säure gaben 0.1677 g Wasser und 0.5088 g Kohlensäure.

2) 0.239 g gaben 0.1927 g Wasser und 0.5862 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formeln		Gefunden	
	$C_{25}H_{36}(CH_3)_2O_7$	$C_{25}H_{36}(CH_3)_2O_7 + \frac{1}{4}H_2O$	I.	II.
C	67.78	67.15	66.89	66.90 pCt.
H	8.78	8.80	8.96	8.95 »

Mit Ausnahme des Ammoniumsalzes sind die Alkalisalze beider Säuren leicht löslich, alle übrigen sind in Wasser unlöslich, alle aber in Alkohol löslich. Die durch doppelte Umsetzung erhaltenen Baryum- und Bleisalze enthielten zu wenig Metall, nämlich 9 pCt. Baryum und 13 pCt. Blei, offenbar, weil sich während der Fällung den Salzen auch freie Säure beimischt, wie auch beim Zusatz von Kochsalz zur Lösung des Natronsalzes. Desshalb muss bei der Darstellung der genannten Salze zur alkoholischen Lösung Barytlösung resp. Bleiessig in geringem Ueberschusse zugesetzt werden, dann scheidet sich beim Abdampfen oder nach Wasserzusatz ein voluminöser, krystallinischer, aus sehr zarten Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Die Analyse ergab Folgendes:

	Ber. für die Formel	Gefunden				Ber. für die Formel
	$C_{25}H_{35}(C_2H_5)_2BaO_7$	I.	II.	III.	IV.	$C_{25}H_{35}(C_2H_5)_2PbO_7$
Ba	11.94	12.01	10.81	11.68	—	— pCt.
2H <sub>2</sub> O	5.90	—	4.27	4.09	—	— »
Pb	—	—	—	—	16.83	17.00 »

Der neutrale Aether wird bei oben beschriebener Operation nur in minimalen Mengen erhalten. Zu seiner Darstellung ersetzt man das Bleisalz durch das Silbersalz. Es ist interessant, dass dann die Reaction mit den Jodanhydriden der Alkohole nicht nur viel leichter

<sup>1)</sup> loc. cit.

von **statten** geht, sondern auch in einer ganz anderen Richtung verläuft, wie folgende Versuche zeigen: 1 g Cholansäure wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses im zugeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl und Methylalkohol im Wasserbade erwärmt; die Reaction beginnt schon bei schwachem Erwärmen und ist sehr schnell beendet. Gewonnen wurden 0.75 g des neutralen Aethers und 0.28 g Dimethylcholansäure.

1 g Cholansäure — in das Bleisalz übergeführt — wurde genau derselben Operation unterworfen; die Reaction bedurfte mehrstündiger Erwärmung auf dem Wasserbade, ehe sie beendet war, und ergab 0.96 g Dimethylcholansäure und 0.1 g neutralen Aether.

1.85 g Cholansäure, in Form von Silbersalz, ebenso mit Jodäthyl und Aethylalkohol behandelt, gaben 1.45 g neutralen Aether und 0.49 g Diäthylcholansäure.

6.7 g Säure in Form von Bleisalz — wie eben angegeben behandelt — ergaben 5.52 g Diäthylcholansäure, 1 g Monoäthylcholansäure und 0.38 g neutralen Aether.

Der neutrale Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, zarten Nadeln und schmilzt bei 75—76° C. Der neutrale Methyläther krystallisirt ebenso und schmilzt bei 121° C.

1) 0.1683 g Aethyläther gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0.1528 g Wasser und 0.4294 g Kohlensäure.

2) 0.2062 g Methyläther gaben 0.1708 g Wasser und 0.5133 g Kohlensäure.

Berechnet für die Formeln			Gefunden
	$C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7$	$C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7 + \frac{1}{4}H_2O$	
C	69.66	69.08	69.58 pCt.
H	9.36	9.38	10.04 »
Berechnet für die Formeln			Gefunden
	$C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7$	$C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7 + \frac{1}{4}H_2O$	
C	68.29	67.68	67.90 pCt.
H	8.94	8.96	9.19 »

Eine Eigenthümlichkeit des neutralen Aethers besteht darin, dass er sich selbst nach anhaltendem Kochen mit Aetzbaryt- oder Soda-lösung nicht vollständig verseifen lässt, sondern hierbei die Monoäthyl (resp. -methyl) cholansäure bildet. — Dies ist um so merkwürdiger, als die Diäthylcholansäure sich unter gleichen Umständen leicht zu Cholansäure verseifen lässt. Nur durch anhaltendes Erhitzen mit starker Kalilauge oder kurze Einwirkung von starker Schwefelsäure gelingt es, den neutralen Aether vollständig zu verseifen und Cholansäure zu bilden.

Monoäthyl-(methyl)-cholansäure wird, wie angegeben, beim Kochen des neutralen Aethers mit schwacher Sodalösung oder zu-

gleich mit der Diäthylcholansäure gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert daraus auf Wasserzusatz in so feinen Nadelchen aus, dass die ganze Lösung dadurch wie eine Gallerte erstarrt. In Aether ist sie schwerer löslich und schwerer als die Diäthyl-(methyl)-cholansäure. Die Alkalisalze, das Baryum- und Calciumsalz sind äusserst leicht in Wasser (Unterschied von der Diäthylcholansäure) und Alkohol löslich (Unterschied von der Cholansäure). Nach dem Verdampfen der Lösung erstarren die Salze lackartig. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol (Unterschied von der Diäthylcholansäure) und kann krystallisiren. Methyl- und Aethylcholansäure sind einander sehr ähnlich, erstere schmilzt bei 206—207°, letztere bei 188—190°.

1) 0.2002 g bei 135° getrockneter Aethylcholansäure ergaben nach der Verbrennung: 0.1634 g H<sub>2</sub>O und 0.4948 g CO<sub>2</sub>.

2) 0.1857 g Methylcholansäure gaben 0.1479 g H<sub>2</sub>O und 0.4542 g CO<sub>2</sub>.

Berechnet für die Formeln		Gefunden
C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )O <sub>7</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )O <sub>7</sub> + 1/4 H <sub>2</sub> O	
C	67.78	67.38 pCt.
H	8.79	9.06 »

Berechnet für die Formeln		Gefunden
C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> (CH <sub>3</sub> )O <sub>7</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> (CH <sub>3</sub> )O <sub>7</sub> + 1/4 H <sub>2</sub> O	
	67.24	66.67 pCt.
	8.62	8.84 »

Baryum- und Bleisalze gaben bei der Analyse:

Berechnet		Gefunden		
C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )BaO <sub>7</sub>		I.	II.	III.
Ba	22.35	22.41	22.30	22.74 pCt.
Pb	—	—	—	»

  

Berechnet		Gefunden	
C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )PbO <sub>7</sub>		Berechnet	Gefunden
		C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> (CH <sub>3</sub> )BaO <sub>7</sub>	
Ba	—	22.87	23.07 pCt.
Pb	30.31	—	»

Auf Grund obiger analytischer Daten erscheint die Formel C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub> + 1/4 H<sub>2</sub>O für die Cholansäure als die wahrscheinlichste, und dann geschieht die Oxydation der Choleinsäure in zwei Phasen: 1. die Choleinsäure C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> verliert 4 Atome Wasserstoff indem sie in die Dehydrocholeinsäure C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub><sup>1)</sup> übergeht, und 2. letztere verwandelt sich durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff in Cholansäure. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht sowohl die bedeutende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3039.

Ausbeute an Cholansäure, als auch der Umstand, dass dabei die niedrigsten Oxydationsproducte: wie Essigsäure, Kohlensäure u. a. nicht entstehen.

### Biliansäure.

Die bei der Oxydation von Cholsäure entstehende rohe Biliansäure wurde in schwachem Alkohol aufgelöst und soviel Barytwasser zugesetzt, als nöthig ist, um  $\frac{2}{3}$  der Säure zu neutralisiren. Beim Umrühren scheidet sich dann das in Wasser und Alkohol schwer lösliche saure Salz in charakteristischen, hexagonalen Täfelchen aus. Dieses Salz wird genau so, wie es bei der Cholansäure angegeben wurde, in Diäthylbiliansäure übergeführt, welche umkrystallisirt und mit Aetzbaryt verseift wird. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Biliansäure stellt nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol blendend weisse, diamantglänzende Krystalle dar, dem Aussehen und den Eigenschaften nach übereinstimmend mit Cleve's<sup>1)</sup> Beschreibung, mit Ausnahme eines Umstandes: ich konnte dieselben nämlich auf keine Weise mit 7 pCt. Krystallwassergehalt erhalten, vielmehr krystallisirte die Biliansäure bei mir sowohl aus Alkohol, als auch aus Essigsäure stets wasserfrei aus.

1) 0.2252 g Biliansäure verloren bei 130° C. 0.0028 g Wasser (wasserfrei?) und 0.221 g des getrockneten Salzes gaben verbrannt 0.1581 g Wasser und 0.5202 g Kohlensäure.

2) 0.1852 g Säure anderer Darstellung verloren bei 130° 0.0014 g Wasser (wasserfrei?) und 0.183 g trocken gaben 0.1306 g Wasser und 0.4286 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden		Cleve
für $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{4}H_2O$		I.	II.	(Mittel)
C	64.03	64.16	63.88	63.42 pCt.
H	7.73	7.94	7.92	7.61 »

Das neutrale Baryumsalz stimmt mit der Beschreibung Cleve's überein.

3) 0.241 g Biliansäure brauchten 6 ccm Barytlösung (titrirt) zur Sättigung, entsprechend 0.1076 g Baryumgehalt.

4) Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich nieren- und kugelförmige, aus seidglänzenden Täfelchen bestehende Aggregate aus. 0.2682 g solchen Salzes verloren bei 130° C. 0.0466 g Wasser und trocken gaben 0.2186 g davon 0.0965 g Baryumcarbonat.

5) Dasselbe Salz krystallisirte ein anderes Mal in Form getrennter dicker Tafeln oder Prismen. 0.267 g verloren bei 130° C. 0.0466 g Wasser und trocken gaben 0.2302 g 0.1021 g Baryumcarbonat.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 35, 373–379.

6) Die wässrige Salzlösung wurde mit Alkohol gefällt; der Niederschlag war undeutlich krystallinisch. 0.341 g verloren bei 130° C. 0.0472 g Wasser und 0.2937 g trocken gaben 0.1287 g Baryumcarbonat.

		Berechnet für die Formeln				
		$C_{25}H_{33}Ba_3O_8$	$C_{25}H_{33}Ba_3O_8 + \frac{1}{4}H_2O$			
Ba		30.83	30.67 pCt.			
6 H <sub>2</sub> O		13.94	13.88 »			
8 H <sub>2</sub> O		17.76	17.69 »			
		Gefunden				
	III.	IV.	V.	VI.	Cleve (Mittel)	
Ba	31.00	30.69	30.84	30.47	30.23 pCt.	
6 H <sub>2</sub> O	—	—	13.80	13.86	— »	
8 H <sub>2</sub> O	—	17.38	—	—	17.17 »	

Das einfach saure Baryumsalz wird, wie oben angegeben, erhalten; schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol löslich, krystallisirt es in hexagonalen Täfelchen. Es wurden Salze verschiedener Darstellungen analysirt:

		Berechnet für die Formeln			Gefunden		
		$C_{25}H_{34}BaO_8$	$C_{25}H_{34}BaO_8 + \frac{1}{4}H_2O$				
Ba	22.87	22.70	22.61	22.78	22.83	22.73 pCt.	
2H <sub>2</sub> O	5.67	5.51	5.51	4.51	6.96	6.67 »	

Dieses Salz ist für die Biliansäure sehr charakteristisch und weit beständiger als das entsprechende cholansäure Salz; so zersetzt es sich nicht während des Verdampfens seiner Lösung oder durch Einwirkung von Alkohol. Doch scheint es bei sehr lange anhaltendem Auskochen mit Wasser eine Zersetzung zu erleiden, da sich nach dem Erkalten der Auszüge Häutchen ausscheiden, deren Baryumgehalt 12.53 pCt. war, was gut mit der Rechnung für das zweifach-saure Salz  $C_{25}H_{35}BaO_8$  oder 12.88 pCt. Ba stimmt.

Diäthylbiliansäure wird bei der Reindarstellung von Biliansäure, wie oben angegeben, gewonnen; Ausbeute wie bei der Cholan-säure. Krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, bei 192—193° C. schmelzenden Nadeln. In Aether ist sie schwerer löslich, als die entsprechende Diäthylcholansäure, daher kann man durch vorsichtiges Auswaschen mit Aether daraus die leicht löslichen Beimengungen entfernen. Ihre Salze sind denen der Diäthylcholansäure sehr ähnlich; ihre Lösung in Natronlauge wird durch Kochsalz oder kohlen-saures Ammoniak gefällt, wenngleich in geringerem Maasse als die eben genannte Säure.

0.2217 g bei 135° C. getrockneter Säure gaben 0.1741 g H<sub>2</sub>O und 0.5419 g CO<sub>2</sub>.



Berechnet für die Formeln		Gefunden
$C_{25}H_{34}(C_2H_5)_2O_8$	$C_{25}H_{34}(C_2H_5)_2O_8 + \frac{1}{4}H_2O$	
C	66.92	66.67 pCt.
H	8.46	8.72 »

0.4013 g Säure brauchten zur Sättigung 2.9 ccm titrirter Barytlösung, entsprechend —0.0556 Ba.

Säure in Soda gelöst, mit Bleizucker gefällt, Niederschlag in Alkohol gelöst und abermals mit Wasser ausgeschieden; undeutliche Krystalle. 0.48 g bei 105° C. getrocknet gaben 0.114 g  $PbSO_4$ .

Berechnet für die Formeln		Gefunden
$C_{25}H_{33}(C_2H_5)_2BaO_8$	$C_{25}H_{33}(C_2H_5)_2PbO_8$	
Ba	11.66	12.16 — pCt.
Pb	—	16.62 — 16.23 »

Der neutrale Aether der Biliansäure entsteht in geringen Mengen zusammen mit Diäthylbiliansäure in oben beschriebener Reaction; er bildet sich aber leicht und in grossen Mengen, ähnlich wie wir bei der Cholsäure gesehen, wenn statt des Bleisalzes das Silber-salz genommen wird. Auf diese Weise wurde der neutrale Methyläther dargestellt; aus Alkohol krystallisirt bildet er diamantglänzende, bei 126—127° C. schmelzende Täfelchen oder dicke Säulen von demselben Schmelzpunkt. Mit Soda- oder Barytlösung gekocht, geht er — zum Unterschied vom cholansäuren Aether — leicht in Biliansäure über.

0.2202 g bei 100° getrockneten Aethers gaben 0.171 g  $H_2O$  und 0.5356 g  $CO_2$ .

Ber. für $C_{25}H_{33}(CH_3)_3O_8$		Gefunden
C	66.40	66.35 pCt.
H	8.30	8.62 »

Zum Schluss sei bemerkt, dass die Formel  $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{4}H_2O$  für die Biliansäure wohl die richtige ist; in diesem Falle geht die Bildung der Biliansäure aus der Cholsäure ganz analog der Bildung von Cholsäure aus Choleinsäure vor sich. In der ersten Phase der Oxydation verliert die Cholsäure,  $C_{25}H_{40}O_5$ , vier Atome Wasserstoff und geht in die Dehydrocholsäure,  $C_{25}H_{36}O_5$  (Hammarsten), über, in der zweiten Phase aber nimmt letztere drei Atome Sauerstoff auf, um Biliansäure zu bilden:  $C_{25}H_{36}O_8$ . Und wirklich ist der Verlauf beider Reactionen ganz analog.

St. Petersburg, im December 1885.

Forstwissenschaftliches Institut.