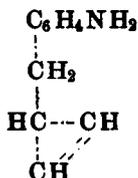


An Eigenartigkeit würde sie indess der früher vorgeschlagenen



nicht viel nachstehen, denn wir hätten einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring, wie er in dieser Form in der Literatur sich nicht wiederfindet. Ob nun diese Auffassung oder die frühere mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, werden unsere nächsten Versuche zeigen¹⁾.

München, Labor. d. königl. techn. Hochschule.

316. P. Latschinoff: Ueber die Choloïdänsäure und Pseudo-choloïdänsäure.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich habe ich die von Redtenbacher als Choloïdänsäure bezeichnete Säure auf Grund meiner Analysen, nach welchen sie als eine Isomere der Camphersäure erscheint, mit dem Namen Cholecamphersäure²⁾ belegt. Zugleich habe ich gezeigt³⁾, dass dieser Körper unter Wasserverlust beim Aetherificiren in Cholansäure, diese letztere aber umgekehrt bei Einwirkung von Salpetersäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cholecamphersäure übergeht.

Zu anderen Resultaten gelangte Cleve⁴⁾, indem er durch Oxydation von Cholsäure mittelst Salpetersäure eine in kochendem Wasser leicht lösliche Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_7$, und auf dieselbe Weise aus Cholansäure eine unter gleichen Verhältnissen schwer lösliche Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$ erhielt. Letztere entspricht der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach vollkommen der Choloïdänsäure Redtenbacher's und ist es unver-

¹⁾ Vergleiche übrigens auch: die Formeln von Fluoren und Fluoranthren, sowie die Hydrindonaphtenmonocarbonsäure von Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 125.

²⁾ Diese Berichte XII, 1518.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1052.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 38, 131.

ständig, weshalb Cleve dieselbe Pseudocholoïdänsäure, dagegen die erstere Choloïdänsäure nennt. Die Priorität Redtenbacher's anerkennend werde ich die zweite Säure Choloïdänsäure nennen, wobei ich bemerke, dass ich stets diese und nicht die erste — wie es Cleve angenommen zu haben scheint — im Sinne gehabt habe, wenn von der Identität derselben mit der Cholecamphersäure die Rede war.

Ausserdem war Cleve der Ansicht, dass meine Cholecamphersäure eine Beimengung von Cholansäure enthalten habe und ich deshalb letztere auch bei der Aetherificirung gewinnen musste. Ich habe mich in der Folge von der Richtigkeit dieses Vorwurfes überzeugt, sowie auch davon, dass sich durch Umkrystallisiren nicht, wie ich glaubte, jede Beimengung von Cholansäure entfernen lasse, weil diese weit schwerer in Alkohol löslich ist als die Choloïdänsäure und sich hiermit der steigende, procentische Gehalt an Kohlenstoff in dem Masse, als das Umkrystallisiren wiederholt wurde, erklärte.

Dieser Umstand bewog mich, die Einwirkung von Salpetersäure auf Cholansäure eingehender zu studiren.

1 g Cholansäure wurde vier Stunden lang am aufrechtstehenden Kühler mit 30 ccm Salpetersäure von 1.20 specifischem Gewicht gekocht; eine Entwicklung von rothen Dämpfen war hierbei nicht bemerkbar und nur ein Theil der Cholansäure löste sich auf. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein Niederschlag aus, welcher 94 pCt. vom Gewicht der ursprünglichen Substanzmenge betrug und reine Cholansäure darstellte, wie ich mich durch Titriren mit Barytlösung überzeugte.

Ein zweiter Versuch, der ohne Anwendung eines Kühlers angestellt wurde, so dass die Säuredämpfe beim Kochen ungehindert entweichen konnten, zeigte mir, dass die durch Freiwerden gelbrother Dämpfe erkennbare Einwirkung der Salpetersäure erst dann anfangte, wenn deren specifisches Gewicht 1.30 (40 pCt.) beträgt. Deshalb verfuhr ich bei sämtlichen folgenden Versuchen so, dass auf 1 g Cholansäure 30 ccm Salpetersäure von 1.28 kamen und solange ohne Kühler gekocht wurde, bis alle Cholansäure vollständig aufgelöst war. Dazu waren meist mehrere Stunden nöthig, während deren stets eine sehr schwache aber doch merkliche Entbindung rother Dämpfe stattfand, namentlich beim Umschütteln. Das Freiwerden von Kohlensäure oder anderer Gase konnte nicht nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen ging die Cholansäure fast ganz, oder wenigstens in sehr beträchtlichem Masse, unter Oxydation in Choloïdänsäure, Pseudocholoïdänsäure¹⁾ und andere nicht untersuchte in kaltem Wasser leicht lösliche Säuren über. Die Ausbeute an Säuren ist dabei ziemlich beständig: man erhält im Mittel aus 100 Theilen Cholansäure 53 Theile

¹⁾ Von Cleve als Choloïdänsäure bezeichnet.

unreiner Choloïdanzsäure und 28 Theile unreiner Pseudocholoïdanzsäure, der Rest kommt auf die eben genannten leicht löslichen Säuren.

Choloïdanzsäure.

Die weitere Reinigung derselben bot einige Schwierigkeiten dar, weil deren Aether, sowohl die mit Hilfe des Bleisalzes erhaltenen sauren, als auch die aus dem Silbersalze gewonnenen neutralen, unkrystallinische Körper sind. Ich bemerke hierbei, dass die Entstehung von krystallinischen Producten bei dieser Reaction auf eine Beimischung von Cholansäure hindeutet, ein Umstand, welcher mich früher irregeführt und mich annehmen liess, dass die Cholecamphersäure (resp. Choloïdanzsäure) bei der Aetherification in Cholansäure übergehe.

Ich musste mich demnach mit der Reinigung des Baryumsalzes begnügen. Dieses charakterische Salz, welches ich schon bei der Cholecamphersäure beschrieben habe, erhält man leicht in Krystallen, wenn man seine wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Durch Auflösen der ausgeschiedenen Krystalle in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol gelang es mir durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation ein möglichst reines Salz zu gewinnen, aus welchem dann die Choloïdanzsäure abgeschieden, aus Alkohol umkrystallisirt und endlich analysirt wurde.

Sechs Verbrennungen von Präparaten verschiedener Darstellungen ergaben im Mittel:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoff} &= 58.72 \text{ pCt.}, \\ \text{Wasserstoff} &= 7.82 \text{ » } , \end{aligned}$$

wobei das Minimum für Kohlenstoff = 58.29 pCt., das Maximum = 59.13 pCt. betrug. Diese Differenzen beweisen, dass die Säure immer noch nicht rein genug war, doch halte ich demungeachtet für dieselbe die Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, welche 58.36 pCt. Kohlenstoff und 7.39 pCt. Wasserstoff verlangt, für zutreffend, und zwar aus denselben Gründen, welche mich für die Cholansäure die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_7$ ¹⁾ anzunehmen bewogen. Nach dieser Formel erscheint die Choloïdanzsäure als eine fünfbasische Säure, wie es auch die weiter unten angegebene Zusammensetzung ihrer Salze beweist.

Die Eigenschaften der Säure und ihres Baryumsalzes habe ich bereits bei der Cholecamphersäure beschrieben; hier sei noch bemerkt, dass eine gesättigte Lösung des Baryumsalzes beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen Theil des Salzes in Krystallen ausscheidet, ähnlich, doch nur in geringerem Maasse, wie das cholansäure Baryum; bei freiwilliger Verdunstung bilden sich aber aus solcher Lösung dicke, prismatische, oft paar- und kreuzweise geordnete Krystalle. Ein Theil Salz ver-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 474.

langt ungefähr 5—6 Theile Wasser von 18° zur Auflösung. Acht untereinander gut übereinstimmende Analysen des Baryumsalzes von verschiedenen Darstellungen ergaben als Mittel: 40.34 pCt. Baryum im trockenen Salze und 17.95 pCt. Krystallwasser im wässrigen Salze. Die Formel $C_{25}H_{33}Ba'_5O_{11}$ verlangt: 40.22 pCt. Baryum, und die Formel $C_{25}H_{33}Ba'_5O_{11} + 10H_2O$: — 17.45 pCt. Wasser.

Versuche zur Darstellung saurer Baryumsalze führten nicht zum gewünschten Resultate.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Baryum Salz erhalten; es stellt einen gelatinösen Niederschlag dar.

0.361 g Salz verloren bei 105° 0.0213 g Wasser.

0.3384 g wasserfreies Salz gaben verbrannt: 0.1072 g Wasser und 0.3525 g Kohlensäure.

0.279 desselben Salzes verloren bei 105° 0.0156 g Wasser und 0.2634 g wasserfrei ergaben nach dem Glühen 0.136 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
C_{25}	28.59	28.41 pCt.
H_{33}	3.15	3.51 »
Ag_5	51.48	51.63 »
O_{11}	16.78	— »
+ 4 H_2O	6.42	5.75 » (Mittel).

Das Blei- und Kupfersalz bilden nichtkrystallinische Niederschläge; in Folge ausgesprochener Neigung basische Salze zu geben, misslang mir die Gewinnung vollkommen neutraler Salze. So wurden an Blei statt 50.41 — 52.16 pCt., an Kupfer statt 23.74 pCt. bis 24.57 pCt. gefunden. Für das Bleisalz führe ich die Analysen von Cleve (l. c.) an, deren Resultate recht gut für die Formel $C_{25}H_{33}Pb'_5O_{11}$ sprechen.

	Berechnet	Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C_{25}	29.22	29.14 pCt.
H_{33}	3.22	3.49 »
Pb'_5	50.41	49.66 »

Aether der Choloïdansaure.

Wie oben gesagt, erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf choloïdansaures Blei ein nichtkrystallinisches, aus einem Gemenge verschiedener Aethylcholoïdansauren bestehendes Product, deren Trennung mir nicht gelingen wollte. Selbst nach sehr lange anhaltendem Kochen desselben mit Aetzbarytlösung bildet sich, wie ich dies auch früher (l. c.) bemerkt habe, kein choloïdansaures Baryum, sondern ein äusserst leicht lösliches, nicht krystallisirbares Salz von 37 pCt. Baryumgehalt.

Ein günstigeres Resultat ergeben die Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz. Die Reaction geht leicht vor sich, und es entsteht hauptsächlich neutraler Aether, welcher aber nicht krystallisirt und deshalb auch nicht analysirt wurde. Erwärmt man den neutralen Aether auf dem Wasserbade mit Sodalösung, so verliert er gerade die Hälfte seiner Aethylgruppen und geht in eine Aethylcholoïdansaure von der Zusammensetzung: $C_{50}H_{71}(C_2H_5)_5O_{22}$ über. Diese Säure scheidet sich beim Ansäuern der Sodalösung in Form eines amorphen Niederschlages aus und krystallisirt weder aus ihrer Lösung in Aether, noch aus der in Alkohol. Sie scheidet sich als eine klebrige, dehnbare Masse aus, die sich leicht in Aceton löst, und nur aus einer solchen Lösung in Aceton gelang es mir durch Verdunsten Krystalle, wenn auch schlecht ausgebildete und weiche, zu erhalten. Dieselben werden beim Erwärmen immer weicher und verwandeln sich bei 150—170° in eine Flüssigkeit, welche bei 200° unter Bräunung Zersetzung erleidet. Zur Analyse wurden die Krystalle mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, wodurch sie härter werden.

0.1963 g im luftleeren Raume getrockneter Krystalle gaben nach der Verbrennung: 0.1469 g Wasser und 0.4432 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{50}H_{71}(C_2H_5)_5O_{22}$	Gefunden
C 61.64	61.54 pCt.
H 8.22	8.30 »

Das aus dieser Säure dargestellte Baryumsalz ist in Alkohol löslich, krystallisirt aber nicht beim Verdunsten, sondern scheidet sich in Form eines später erhärtenden Kittes aus. 0.3781 ausgetrockneten Salzes gaben 0.1185 $BaCO_3$, entsprechend 21.53 pCt. Baryum.

Die Formel $C_{50}H_{66}(C_2H_5)_5Ba'O_{22}$ verlangt 21.42 pCt. Baryum.

Das aus vorigem Salz gewonnene Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

0.2671 g davon, bei 115° getrocknet, hinterliessen nach dem Glühen 0.0872 g Silber.

0.3953 g desselben Salzes ergaben verbrannt: 0.1936 g Wasser und 0.6097 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{50}H_{66}(C_2H_5)_5Ag_3O_{22}$	Gefunden
C 42.47	42.07 pCt.
H 5.34	5.44 »
Ag 31.71	32.64 »

Will man die bisher genannten Aether vollständig verseifen, so empfiehlt sich dazu als einziges, sicheres Mittel concentrirte Schwefelsäure. Man nimmt davon das 5—6fache Gewicht vom Aether, erwärmt sehr gelinde und erhält eine klare, schwach röthlich gefärbte

Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser die Choloïdänsäure mit allen ihr zugehörigen Eigenschaften ausscheidet.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Formel $C_{25}H_{38}O_{11}$ sich als wahrscheinlichste für die Choloïdänsäure empfiehlt, und dass sich folglich ihre Bildung aus Cholansäure durch einfache Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff erklären lässt: $C_{25}H_{38}O_7 + O_4 = C_{25}H_{38}O_{11}$.

Pseudocholoïdänsäure.

Behufs Reinigung wird die unreine Pseudocholoïdänsäure (siehe oben) in das Bleisalz verwandelt und dieses mit Jodäthyl erwärmt. Die erhaltene Aethylpseudocholoïdänsäure krystallisirt gut und lässt sich durch Kochen mit Aetzbarytlösung leicht verseifen. — Das Baryumsalz verwandelt man in das Bleisalz und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und noch leichter in schwachem siedenden Alkohol und krystallisirt in zu Kügelchen vereinigten Krusten oder Häuten, welche sich an den Wänden des Glasgefässes festsetzen. Diese Kügelchen erscheinen unter dem Mikroskop aus haarfeinen Krystallnadeln zusammengesetzt. Auf 250° erwärmt erleidet die Säure weder Schmelzung noch Veränderung.

1. 0.1328 g wasserfreier, bei 125° getrockneter Säure gaben 0.0882 g Wasser und 0.2915 g Kohlensäure.
2. 0.186 g Substanz aus anderer Darstellung gaben 0.127 g Wasser und 0.4052 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden		Mittel
für $C_{25}H_{38}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$		1.	2.	
C	59.94	59.86	59.41	59.64 pCt.
H	7.29	7.37	7.58	7.47 >

Als Mittel seiner Analysen hat Cleve 59.41 pCt. Kohlenstoff und 7.31 pCt. Wasserstoff gefunden.

Wenn meine Formel richtig ist, so verhält sich die Pseudocholoïdänsäure zur Choloïdänsäure wie ein Anhydrid oder richtiger ein Lactid: $C_{25}H_{38}O_{11} - H_2O = C_{25}H_{36}O_{10}$; auch die 59.41 pCt. Kohlenstoff und 7.33 pCt. Wasserstoff verlangende Formel: $C_{50}H_{74}O_{21} = 2C_{25}H_{38}O_{11} - H_2O$ entspräche den Resultaten der Analyse.

Das Baryumsalz wurde mit zwischen 34.81—40.33 pCt. veränderlichem Baryumgehalt gewonnen. Offenbar entstehen zwei Salze, nämlich ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes, mit grösserem Baryumgehalt (basisch?) und ein leicht lösliches, gummiähnlich eintrocknendes, von geringerem Metallgehalt (neutral?). Nimmt man an, die Pseudocholoïdänsäure sei vierbasisch, so wäre die Formel des neutralen Salzes: $C_{25}H_{32}Ba_2O_{10}$ mit 35.77 pCt. Baryum; des basischen

Salzes aber: $C_{25}H_{32}Ba_2O_{10} + Ba'(OH)$ mit 40.22 pCt. Baryum. In dieser Beziehung vermochte ich weder durch Titriren, noch Eindampfen, noch Fällen der wässrigen Lösung durch Alkohol zu befriedigenden Resultaten zu gelangen.

Das saure Baryumsalz erhält man durch Sättigen der Hälfte von der ganzen Säuremenge mit Aetzbaryt; es ist leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in einzelnen, gut ausgebildeten, flachen Nadeln.

3. 0.2716 g Salz verloren bei 130° 0.0624 g Wasser, und 0.2085 g wasserfreies Salz gaben 0.067 g $BaCO_3$.

Ber. für $C_{25}H_{34}BaO_{10}$		Gefunden
		3.
Ba	21.71	22.34 pCt.
+ $10H_2O$	22.19	22.97 >

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet einen amorphen Niederschlag.

4. 0.2906 g bei 115° getrockneten Salzes gaben verbrannt 0.0956 g Wasser und 0.3372 g Kohlensäure.

0.1512 g desselben Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0.0703 g Silber.

Berechnet		Gefunden
		4.
C_{25}	32.36	31.66 pCt.
H_{32}	3.46	3.64 >
Ag_4	46.75	46.50 >
O_{10}	17.34	— >

Aether der Pseudocholoïdänsäure.

Aethylpseudocholoïdänsäure war wie oben angegeben bereitet worden. Die Ausbeute beträgt 81 pCt. von der angewandten Säuremenge; neutraler Aether bildet sich sehr wenig. Die Säure löst sich in Alkalien, doch geben die entstandenen Lösungen weder mit Chlornatrium noch Aetzbaryt eine Fällung, wohl aber eine solche auf Zusatz von Bleizuckerlösung. Die Säure sowohl wie ihre Salze sind leicht in Alkohol löslich; erstere lässt sich beim Verdampfen oder auf Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung leicht in Krystallnadeln erhalten, die zwischen $245-247^{\circ}$ schmelzen; schwerer löslich ist sie in Aether und kann durch vorsichtiges Abwaschen mit letzterem von anderen Beimengungen befreit werden.

5. 0.1698 g wasserfreie, bei 130° getrocknete Säure gaben bei der Verbrennung 0.1268 g Wasser und 0.3875 g Kohlensäure.

Berechnet		Gefunden
für $C_{25}H_{34}(C_2H_5)_2O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$		5.
C	62.53	62.58 pCt.
H	7.99	8.34 >

Das Baryumsalz, erhalten durch Titriren der alkoholischen Säurelösung, krystallisirte bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in dicken, zu sphärischen Aggregaten vereinigten Prismen.

6. 0.1403 g Salz verloren bei 100° (keine Schmelzung) 0.0045 g Wasser, und 0.1333 g wasserfreies Salz gaben 0.0384 g Baryumcarbonat.

7. 0.1636 g Salz von einer anderen Darstellung gaben 0.0048 g Wasser und 0.1546 g Baryumcarbonat.

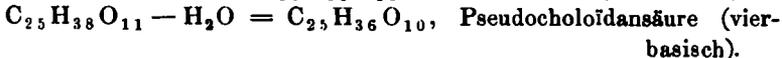
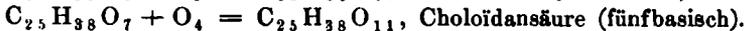
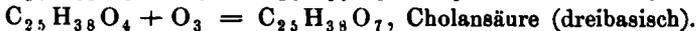
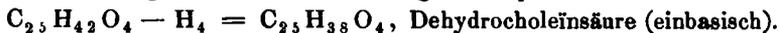
	Berechnet	Gefunden	
für $C_{25}H_{32}(C_2H_5)_2BaO_{10}$		6.	7.
Ba	19.44	20.03	19.80 pCt.
+ H_2O	2.55	3.20	2.93 »

Methylpseudocholeloïdänsäure wird genau so wie die vorige Verbindung erhalten und gleicht ihr vollkommen. Die aus Büscheln von Nadeln bestehenden Krystalle schmelzen bei 194—196°. Der neutrale Aether wurde durch Einwirken von Jodmethyl auf das Silbersalz dargestellt. Die Reaction geht leicht vor sich, doch entsteht neben dem neutralen Aether auch die vorhergehende Säure, und zwar in beträchtlicher Menge, nämlich bis zu 46 pCt. im Vergleich mit der ursprünglich angewandten Quantität Pseudocholeloïdänsäure. Der neutrale Methyläther krystallisirt aus Alkohol in zarten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°.

8. 0.1477 g Aether verbrannt gaben 0.1095 g Wasser und 0.3401 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{25}H_{32}(CH_3)_4O_{10}$		8.
C	63.04	62.79 pCt.
H	7.97	8.22 »

Aus Obigem geht hervor, dass die Zusammensetzung der Pseudocholeloïdänsäure aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel $C_{25}H_{36}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$ ausgedrückt werden kann. In diesem Falle giebt die Choleinsäure beim Oxydiren Products, deren Entstehung sich durch folgende einfache Gleichungen interpretiren lassen:



Dabei ist bemerkenswerth, dass die beiden letzten Säuren nur bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entstehen. Alle meine Versuche, die Choleloïdan- und Pseudocholeloïdänsäure aus der Cholansäure auch mittelst anderer oxydirender Agentien, wie Chromsäuremischung oder Chamaëlon zu gewinnen, sind fruchtlos geblieben.

St. Petersburg, im März 1886, Forstwissenschaftliches Institut.