

317. P. Latschinoff: Ueber die Isocholansäure und Isobiliansäure.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von¹ Hrn. A. Pinner.)

Die durch Oxydation von Choleinsäure¹⁾ erhaltene rohe Cholansäure enthält 7—8 pCt. Isocholansäure, welche sich durch Umwandlung in das selbst in kaltem Wasser schwer lösliche Baryumsalz leicht von ihrem Isomeren trennen lässt.

Ich habe diese Säure schon früher²⁾ beschrieben, doch wusste ich damals noch nicht, dass sie aus der Choleinsäure entsteht.

Zur Reindarstellung wurde das eben genannte Baryumsalz in das schwer lösliche saure Kaliumsalz (siehe unten) und dieses wiederum in das neutrale Silbersalz umgewandelt, aus welchem durch Erwärmen mit Jodmethyl (-Aethyl) der gut krystallisirende neutrale Aether entstand; letzterer gab mit Aetzbaryt verseift beim Fällen die Säure, welche aus schwachem Alkohol umkrystallisirt wird.

0.1972 g bei 100° getrockneter wasserfreier Säure gab verbrannt: 0.149 g Wasser und 0.4802 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{25}H_{35}O_7$	Gefunden	Mittel aus meinen früheren Analysen
C	66.66	66.43	66.38 pCt.
H	8.44	8.42	8.59 »

Demgemäss unterscheidet sie sich der Zusammensetzung nach von der Cholansäure durch einen Mindergehalt von $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser, und da die Rolle dieses viertel Moleküls vorläufig unerklärt bleibt, so erlaube ich mir diese Säure als ein Isomeres der Cholansäure aufzufassen und ihr den Namen einer Isocholansäure beizulegen.

In meiner früheren Mittheilung habe ich den Schmelzpunkt der Isocholansäure zu 239° angegeben; für das neuerdings dargestellte Präparat fand ich ihn bei 247—248°.

Für verschiedene Salze fand ich damals folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{35}M_3O_7$
Kaliumsalz neutr. (Mittel aus 3 Bestgn.)	20.93	20.74 pCt.
Bleisalz (Mittel aus 2 Bestgn.)	40.99	40.98 »
Silbersalz	40.42	40.02 »

Da die früheren Zahlen für den Kaliumgehalt zu hoch ausgefallen waren, wurde dieses Mal das saure Kaliumsalz dargestellt und analysirt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 474.

²⁾ Diese Berichte XV, 713.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{37}K O_7$
Kalium	8.80	8.00 pCt.

Für das Baryumsalz bestimmten sich 31.58 pCt. Baryum; die Formel $C_{25}H_{35}Ba_3O_7$ verlangt 31.49 pCt. Baryum.

Aether der Isocholansäure.

Es ist bemerkenswerth, dass schon aus dem Bleisalz der Isocholansäure beim Erwärmen mit Jodalkylen hauptsächlich der neutrale Aether und nicht der saure entsteht, wie es mit der Cholansäure der Fall ist.

Der Aethyläther krystallisirt aus schwachem Alkohol in der Form zarter, flacher, sphärisch gruppirter, zwischen 43—50° schmelzender Nadeln.

0.205 g gaben nach der Verbrennung 0.1771 g Wasser und 0.5213 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7$	Gefunden
C	69.66	69.36 pCt.
H	9.37	9.60 »

Der Methyläther krystallisirt in hübschen, bei 135—136° schmelzenden Blättchen; in Alkohol und Aether ist er schwerer löslich, als der vorhergehende.

0.2361 g gaben 0.1923 g Wasser und 0.5906 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7$	Gefunden
C	68.29	68.22 pCt.
H	8.94	9.05 »

Mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich der Aether auf, doch entsteht nicht Isocholansäure, sondern Methylisocholansäure, wie ich mich durch Titiren derselben mit Barytwasser überzeugte.

	Ber. für $C_{25}H_{35}(CH_3)Ba O_7$	Gefunden
Ba	22.87	22.87 pCt.

Mit Aetzbaryt geht die Verseifung vollständig vor sich.

Isobiliansäure.

Man erhält sie zusammen mit Biliansäure bei der Oxydation der Cholsäure; der Menge nach beträgt sie ebenfalls 7—8 pCt. von der rohen Biliansäure.

Die Isobiliansäure bildet ein vollkommenes Analogon zu der Isocholansäure, weshalb auch ihre Reindarstellung ganz nach der für die letztere angegebenen Weise geschieht. Aus schwachem Alkohol krystallisirt sie in flachen Nadeln, welche unter Bräunung und Zersetzung zwischen 234—237° schmelzen. Ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol

und Aether entspricht ganz und gar der Löslichkeit der Isocholansäure, nur scheint sie in bedeutenderem Maasse stattzufinden, als für letztere.

0.3796 g Säure verloren bei 130° 0.0116 g Wasser.

0.1823 g wasserfreier Säure gaben 0.1304 g Wasser und 0.433 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{25}H_{38}O_8$	Gefunden
C	64.65	64.72 pCt.
H	7.76	7.95 >
+ H_2O	3.73	3.06 >

Demnach steht die wasserfreie Säure in demselben Verhältniss zur Biliansäure, wie die Isocholansäure zur Cholansäure, d. h. sie unterscheidet sich von ihr um $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser. Ihre Krystalle enthalten allem Anschein nach ein Molekül Krystallwasser; die Salze gleichen denen der Isocholansäure.

Das saure Kaliumsalz wurde durch Sättigung des dritten Theiles der Säuremenge dargestellt. In der Kälte löst es sich schwer in Wasser und Alkohol; aus den kochenden Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in schiefen, seideglänzenden, rhombischen Plättchen.

0.596 g wasserfrei, bei 130° getrocknet, gaben 0.116 g Platin.

	Ber. für $C_{25}H_{35}KO_8$	Gefunden
K	7.77	7.67 pCt.

Das neutrale Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol, amorph und nach dem Eintrocknen gummiartig.

0.7672 g Salz verloren bei 130° 0.0554 g Wasser.

0.711 g wasserfrei gaben 0.317 g Baryumcarbonat.

	Ber. für $C_{25}H_{33}Ba_2O_8$	Gefunden
Ba	30.83	31.00 pCt.
+ 3 H_2O	7.49	7.22 >

Das Silbersalz entsteht durch doppelte Umsetzung als ein amorpher Niederschlag.

0.1672 g bei 115° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0692 g Silber.

	Ber. für $C_{25}H_{33}Ag_2O_8$	Gefunden
Ag	41.28	41.38 pCt.

Der neutrale Methyläther wurde aus dem Silbersalz mit Methyljodür dargestellt; krystallisirt aus schwachem Alkohol in hübschen, bei 98° schmelzenden Nadeln.

0.2129 g gaben verbrannt 0.166 g Wasser und 0.5187 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{33}(CH_3)_3O_2$	Gefunden
C 66.40	66.46 pCt.
H 8.30	8.64 »

Der Aethyläther wurde ebenfalls dargestellt, jedoch bis jetzt nicht krystallisirt erhalten.

St. Petersburg, im Mai 1886. Forstwissenschaftliches Institut.

318. F. Szymanski: Das Methylpropylpinakolin.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ausgangsmaterial diente der Natracetessigsäureäthylester, welcher durch Zersetzung mit der berechneten Menge Jodäthyl in den Aethylacetessigester und dieser durch Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure¹⁾ bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung in das Methylpropylketon übergeführt wurde. Das Keton wurde nach dem von Wislicenus²⁾ gelegentlich der Darstellung seines Methyl- β -butylpinakons angegebenen Verfahren zu dem entsprechenden Pinakon reducirt. Um die Ausbeute an letzterem zu erhöhen, wurde das Methylpropylcarbinol, das bei der Behandlung des Ketons mit nascentem Wasserstoff als Hauptproduct auftrat, mit der berechneten Menge von Kaliumbichromat, das in 8procentiger Lösung zur Anwendung kam, zu Keton oxydirt, wobei man nach dem Vorgange von Lieben zweckmässig in der Weise verfuhr, dass man die Kaliumbichromatlösung in zwei gleiche Theile theilte und den einen Theil mit dem Carbinol, den anderen mit der zur Zerlegung der Gesammtmenge des Kaliumsalzes nöthigen Schwefelsäure mischte und letztere Mischung zu der ersteren aus einem Scheidetrichter allmählich hinzusetzte. Durch ein ungefähr eine halbe Stunde dauerndes Erwärmen des Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade war die Reaction zu Ende geführt. Das Keton, dessen Löslichkeit in Wasser bedeutend geringer ist, als diejenige des entsprechenden Alkohols, schied sich als eine Oelschicht auf der Salzlösung ab, es wurde abgehoben, mit geglühter Potasche getrocknet, rectificirt und zu Pinakon verarbeitet. Durch mehrtägiges Kochen mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser ging das Pinakon in Pinakolin über, das mit den Wasserdämpfen überdestillirt und mit Potasche getrocknet wurde. Durch recht oft wiederholtes Fractioniren

¹⁾ Böcking, Ann. Chem. Pharm. 214, 17.

²⁾ Ibid. 219, 319.