

419. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Bevor ich mir erlaube, anknüpfend an meine frühere Mittheilung¹⁾ einige neue Versuche zu beschreiben, scheint es mir angesichts der in der Schreibweise der Gallensäuren eingerissenen Verwirrung unerlässlich, noch einmal mit kurzen Worten die Frage nach der Zusammensetzung der Cholsäure zu berühren.

Die Zusammensetzung der Cholsäure.

Die Analysen von Strecker und von allen denjenigen, welche nach ihm sich mit der Cholsäure beschäftigten, haben unzweifelhaft gemacht, dass derselben die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ zukommt. Die Formel $C_{25}H_{40}O_5$ beansprucht im Kohlenstoffgehalt 0.9 pCt. mehr als die Formel mit 24 Kohlenstoffatomen. Diese Differenz ist so gross, dass bei einem so wohl definirten Körper, wie die Cholsäure ist, die Analyse vollkommen ausreicht, zwischen beiden Formeln zu entscheiden. Wenn gleichwohl einige Chemiker, zu denen Hammarsten und Latschinoff gehören, an der Formel mit 25 Kohlenstoffatomen festhalten, so rührt dies daher, dass diese Forscher die genannte Formel mit den Resultaten der Analyse künstlich in Einklang bringen. Mulder²⁾ schrieb die Cholsäure zur Zeit der alten Atomgewichte $C_{100}H_{81}O_{21}$. Diese Formel hätte bei Einführung der neuen Atomgewichte verdoppelt werden müssen. Statt dessen zergliederte man sie zunächst in $C_{100}H_{80}O_{20} + HO$ und schrieb die Cholsäure nach der neuen Schreibweise demgemäss $C_{50}H_{50}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{25}H_{40}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$.

So ist es erklärlich, dass bei Hinzurechnen eines viertel Moleküls Krystallwasser auch die Formel mit 25 Kohlenstoffatomen den That-sachen der Analyse entspricht. Der Vortheil, welchen die alte Formel Mulder's für sich hatte, ist bei der neuen Schreibweise jedoch verloren gegangen; aus dem ehemaligen Constitutionswasser ist Krystallwasser geworden, welches das Molekül der Cholsäure in ihren Derivaten und Salzen nicht begleiten kann. Bei diesen stellen sich jetzt analytische Schwierigkeiten ein. Ein Krystallwassergehalt der bei 130^0 getrockneten Cholsäure ist zudem sehr unwahrscheinlich und er ist unmöglich, wenn die Krystallisation aus Alkohol geschah, da man weiss, dass die ausgeschiedenen Krystalle an Stelle von Wasser Al-

¹⁾ F. Mylius, Diese Berichte XIX, 369.

²⁾ Mulder, Jahresbericht 1847—1848, 907.

kohol enthalten. Wenn Latschinoff das $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser die Cholsäure auch in ihren Salzen und Derivaten begleiten lässt, so deutet er damit an, dass er es als Constitutionswasser betrachtet, allein er sollte dann die Cholsäure schreiben $C_{100}H_{162}O_{21}$. Latschinoff¹⁾ fügt den Abkömmlingen der Cholsäure aber nicht in allen Fällen das $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser hinzu, sondern nur dann, wenn es seine analytischen Befunde wünschenswerth machen. Die schönen Arbeiten des verdienstvollen russischen Forschers würden sicherlich in einem noch viel klareren Gewande erscheinen, wenn in seinen Mittheilungen an Stelle der Formel mit $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser die einfachere Strecker'sche Formel zur Anwendung käme. Dieselbe ist meiner Ueberzeugung nach so wohl begründet, dass es vollkommen überflüssig erscheint, neues analytisches Material dafür geltend zu machen. Das $\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser ist nichts anderes als ein Nothbehelf für die Verrechnung der Analysen, und die Mulder'sche Formel ist daher zu verwerfen.

Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass Hoppe-Seyler, dem wir die schönen Untersuchungen über die Aether der Cholsäure verdanken, die Strecker'sche Formel ausdrücklich bestätigt und zu ihrer Sicherstellung wesentlich beigetragen hat.

In meiner früheren Mittheilung wurde die Thatsache festgestellt, dass in der Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, ein Atom Sauerstoff durch Reduction eliminirt werden kann, und dass man auf diese Weise zur Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$, gelangt, welche grosse Aehnlichkeit mit der von Latschinoff entdeckten Choleinsäure besitzt, jedoch mit dieser nicht identisch ist. Es wurde die Absicht ausgesprochen zu untersuchen, in welcher Form das zur Eliminirung gelangende Sauerstoffatom in der Cholsäure enthalten sei. Diese Frage ist durch einige in der letzten Zeit angestellte Versuche entschieden worden, und ich erlaube mir über das Resultat derselben zu berichten.

In welcher Weise der Sauerstoff im Molekül der Cholsäure gebunden sei, darüber fehlten bisher alle Anhaltspunkte. Allerdings wurde mehrfach die Vermuthung ausgesprochen, dass die Cholsäure Hydroxyle enthalte, indem man sich auf die so leicht erfolgende Abspaltung von Wasser stützte. Tappeiner²⁾ hat im Sinne dieser Anschauung Benzoylchlorid auf den Cholsäureäthyläther einwirken lassen und giebt an, eine Monobenzoylverbindung desselben erhalten zu haben. In Folge dessen ist die Cholsäure in einigen Lehrbüchern als zweiatomige einbasische Säure bezeichnet worden. Da jedoch sowohl die Benzoylverbindung wie das Ausgangsmaterial als Harze beschrieben werden, so ist auf den Versuch von Tappeiner kein grosses Gewicht.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3039; XIX, 474, 1521.

²⁾ Tappeiner, Diese Berichte VI, 1185.

zu legen, wie C. Schotten¹⁾ kürzlich in seiner Arbeit über die Gallensäuren mit Recht hervorgehoben hat. Wenn man weiss, wie leicht der Cholsäure und ihren Derivaten unter dem Einfluss saurer Agentien das Wasser entzogen wird, so ist man anzunehmen geneigt, das Präparat von Tappeiner sei keine einheitliche Verbindung gewesen. Es hat daher auch nicht an Stimmen gefehlt, welche die Ansicht aussprachen, die ausser der Carboxylgruppe im Cholsäuremoleküle enthaltenen Sauerstoffatome seien in anderer Weise gebunden denn als Hydroxyle. So hielt es Hoppe-Seyler²⁾ für wahrscheinlich, dass Säurereste in der Cholsäure enthalten seien, Latschinoff glaubte an eine Beziehung zur Camphergruppe. Versuche, welche Keton- oder Aldehydgruppen erweisen sollten, sind häufig vergeblich mit der Cholsäure angestellt worden. Das Letzte, was über diesen Gegenstand geschrieben worden ist, rührt von C. Schotten³⁾ her, welcher nach einem misslungenen Versuch, zu einer Acetylverbindung zu gelangen, den Satz aufstellt: »Die Cholsäure enthält demnach keinen durch Acetyl versetzbaren (alkoholischen) Hydroxylwasserstoff«.

Die Resultate, welche meine eigenen Versuche ergeben, sind denen von Schotten entgegengesetzt. Es handelt sich um die Bestimmung der drei im Molekül der Cholsäure ausserhalb der Carboxylgruppe vorhandenen Sauerstoffatome. Von diesen sind mit Sicherheit zwei als alkoholische Hydroxyle vorhanden, deren Wasserstoffatome durch die Acetylgruppe ersetzbar sind. Es lässt sich jedoch auf einem kurzen Umwege beweisen, dass auch das dritte Sauerstoffatom in der Form des Hydroxyls sich vorfindet.

Zur Erzeugung einer Acetylverbindung der Cholsäure schien nach Schotten's Versuch das Essigsäureanhydrid keine Verwendung finden zu können; es schien jedoch möglich, dass man eine Acetylierung werde bewirken können, wenn man in eine essigsäure Lösung der Cholsäure Salzsäuregas einleitet, ganz ähnlich wie man aus alkoholischer Lösung den Aether gewinnt. Cholsäure kann mit Eisessig zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Geschieht das Erhitzen aber im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, so verliert die Cholsäure Wasser, indem zunächst Anhydrosäuren, jenseits 300° auch Säureanhydride entstehen. Die Trennung dieser Producte ist mir nicht in befriedigender Weise gelungen; die Säuren sind von körniger Beschaffenheit und schmelzen jenseits 100°; sie sind in Alkohol, in Aether, Benzol und Essigsäure äusserst leicht löslich; es hat sich bisher kein Mittel gefunden sie zu krystallisiren; ich habe

1) C. Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 175.

2) Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie S. 291.

3) C. Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 195.

sie daher nur im amorphen Zustande in Händen gehabt mit Ausnahme einer Substanz, welche Nadeln von sehr hohem Schmelzpunkt darstellt, welche aber in so geringer Menge erhalten wird, dass sie bisher nicht analysirt werden konnte.

Salzsäure andererseits wirkt auf Cholsäure in der Kälte nur langsam wasserabspaltend ein; man vermag Cholsäure in kalter concentrirter Salzsäure aufzulösen und sie auf Zusatz von Wasser als solche wieder zu fällen.

Wird eine Lösung von Cholsäure in Essigsäure in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt, so bemerkt man bald die Abscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages, welcher nach meiner rohen Analyse ein Additionsproduct von Cholsäure mit Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + HCl$ darstellt. Dasselbe lässt sich abfiltriren und mit Eisessig waschen. Wird es an die Luft gebracht, so zerfließt es sehr bald, indem es Feuchtigkeit anzieht, zu einer harzigen Masse, und auf Zusatz von Wasser zerfällt es sogleich in seine Componenten, ebenso beim vorsichtigen Erwärmen für sich.

Bleibt die durch den Niederschlag getrübe Mischung einige Stunden stehen, so löst sich der Niederschlag auf. Die Säure, welche jetzt durch Wasser gefällt wird, besitzt die Eigenschaft, in ihrer selbst sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung durch Baryumchlorid niedergeschlagen zu werden. Zerlegt man das abfiltrirte Baryumsalz mit Salzsäure, so erhält man sie im gereinigten Zustande. Eine Analyse der Substanz ergab Zahlen, welche sie als eine Monoacetylcholsäure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{39}(C_2H_3O)O_5$ erscheinen lassen:

| | Theorie | | Versuch |
|----------|---------|--------|------------|
| C_{26} | 312 | 69.33 | 68.71 pCt. |
| H_{42} | 42 | 9.33 | 9.54 » |
| O_6 | 96 | 21.34 | — » |
| | 450 | 100.00 | |

Es zeigte sich aber bei der Wiederholung des Versuchs, dass bei tagelangem Stehen der Mischung die Acetylirung noch weiter geht, dass jedoch dem Product leicht Anhydrosäuren beigemischt sind, welche die Reindarstellung der Substanz erschweren. Dies Ergebniss hat mich zu dem erneuten Versuch veranlasst, zur Herstellung des acetylirten Materials Essigsäureanhydrid zu verwenden.

Diacetylcholsäure.

Cholsäure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen löst sich als solche nicht auf. Nach mehrstündigem Stehen der Mischung in der Kälte ist aber Auflösung erfolgt. Wird jetzt die Mischung mit warmem Wasser behandelt und die zurückbleibende

weisse Masse in verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum gefällt, so besitzt man in dem abfiltrirten Niederschlage das Baryumsalz einer Säure, welche gemäss ihrer Darstellung sowohl von Essigsäure wie von Cholsäure frei ist (cholsaures Baryum löst sich in 30 Theilen kalten Wassers). Dieselbe wurde aus dem Baryumsalz durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, noch einmal in kaltem Ammoniak gelöst und wiederum mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Substanz scheidet sich hierbei als ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welcher in der Mischung bis auf etwa 70° erwärmt, körnig krystallinische Structur annimmt und nun leicht abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden kann. Die Analyse ergibt, dass hier eine Diacetylcholsäure vorliegt. Die gefundenen Werthe stelle ich den für die Formel $C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5 = C_{28}H_{44}O_7$ berechneten gegenüber.

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|---------|---------|-------|------------|
| | | | I. | II. | III. |
| C ₂₈ | 336 | 68.29 | 67.74 | 67.76 | 67.70 pCt. |
| H ₄₄ | 44 | 8.95 | 9.25 | 9.10 | 9.16 » |
| O ₇ | 112 | 22.76 | — | — | — » |
| | 492 | 100.00. | | | |

Die Substanz ist eine schwache Säure, welche in alkoholischer Lösung den blauen Lacmusfarbstoff röthet, als solche beim Verdunsten ihrer Ammoniaklösung zurückbleibt und sich ausserdem in folgenden Punkten von der Cholsäure unterscheidet.

1. Sie ist ungemein leicht löslich in Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure. In Wasser ist sie fast unlöslich.

2. In ihren Auflösungen besitzt sie einen intensiv bitteren Geschmack, während die Cholsäure zugleich süss schmeckt.

3. Ihre Salze sind im Ganzen schwerer löslich als die der Cholsäure. Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich. Das Natriumsalz wird aus wässriger Lösung durch 10procentige Natronlauge gefällt, was bei dem cholsauren Natrium nicht der Fall ist.

4. Kochen mit Natronlauge bewirkt einen Zerfall in Cholsäure und Essigsäure.

Der Beweis, dass hier wirklich eine acetylrte Cholsäure vorliegt, kann durch die unter 4 mitgetheilte Thatsache leicht geführt werden. Ein viertelstündiges Erhitzen mit 10procentiger Natronlauge ist genügend die Zersetzung zu vollenden. Aus der erkalteten Lösung wird auf Zusatz von Schwefelsäure krystallisirte Cholsäure gefällt. Wird das Filtrat destillirt, so gewinnt man eine saure Flüssigkeit, deren Acidität durch freie Essigsäure bedingt ist. Das nach bekannter Methode daraus erhaltene Silbersalz krystallisirt in platten Nadeln;

bei 100° getrocknet lieferte es durch Glühen 64.42 pCt. Silber. Silberacetat verlangt 64.66 pCt.

Ein quantitativer Versuch der Zersetzung wurde mit Normalnatronlauge durchgeführt. 1.014 g der Acetylverbindung wurden mit 20 ccm Normalalkalilösung eine halbe Stunde lang erwärmt; beim Zurücktitriren unter Zusatz von Lacmusfarbstoff wurden 14.4 ccm Normalsäure verbraucht. Mithin sind zur Neutralisation der entstandenen Cholsäure und Essigsäure 5.6 ccm Normalalkalilösung verwendet worden. Die Theorie verlangt 6.1 ccm, während, wenn die oben genannte Menge aus Cholsäure bestanden hätte, nur 2.4 ccm Normalalkalilösung gebunden worden wären¹⁾.

Nach den mitgetheilten Thatsachen kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Cholsäure mindestens zwei alkoholische Hydroxyle enthält. Ob auch das dritte Sauerstoffatom als Hydroxyl in der Cholsäure enthalten ist, darüber ist auf dem beschriebenen Wege kein Abschluss erlangt worden.

Dehydrocholsäure.

Bekanntlich hat Hammarsten²⁾ gefunden, dass die Cholsäure bei sehr gemässiger Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in eine wohlcharakterisirte Säure von geringerem Wasserstoffgehalt, in die Dehydrocholsäure übergeht. Wenn man sich genau an die Vorschrift von Hammarsten hält, so gewinnt man sie, wie auch Latschinoff³⁾ kürzlich bestätigte, in sehr guter Ausbeute. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint sie in der Form von Nadeln, welche weder Alkohol noch Wasser enthalten und welche bei 231—232° ohne Zersetzung schmelzen; die flüssige Masse krystallisirt wiederum beim Erkalten. Latschinoff hat als Schmelzpunkt 228° angegeben.

Hammarsten leitete aus seinen Analysen für die Dehydrocholsäure den Werth $C_{25}H_{36}O_5$ ab; sie erschien ihm als Cholsäure, aus

¹⁾ Es soll nicht behauptet werden, die analysirte Diacetylcholsäure sei ein absolut reiner Körper gewesen. Dass dies nicht der Fall war, geht aus der wenig scharf begrenzten Schmelztemperatur hervor. Bei der grossen Löslichkeit der Substanz fehlt es an einem Lösungsmittel, woraus sie umkrystallisirt werden kann. Indessen bin ich der Ansicht, dass die Verunreinigung eine so minimale war, dass sie für die hier besprochenen Thatsachen nicht in Betracht kommen kann. Der Skeptiker könnte in dem analysirten Material eine Mischung von Triacetylcholsäure und Anhydrocholsäure vermuthen, ich kann jedoch keinen Grund für diese Anschauung geltend machen.

²⁾ Hammarsten, Diese Berichte XIV, 71.

³⁾ Latschinoff, Diese Berichte XIX, 3045.

welcher vier Atome Wasserstoff durch Oxydation eliminirt worden sind: $C_{25}H_{40}O_5 - H_4 = C_{25}H_{36}O_5$. Hammarsten spricht es aus, dass er in der Zusammensetzung der neuen Säure eine wesentliche Stütze der Mulder'schen Cholsäureformel erblicke. Die Zahlen, welche ich bei der Analyse der Substanzen erhalten habe, kommen den für die Formel von Hammarsten berechneten ziemlich nahe.

Dass die Dehydrocholsäure dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält wie die Cholsäure, ist durch die Untersuchung von Hammarsten bewiesen worden. Stellt man sich daher auf den Standpunkt, der Cholsäure die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ zuzuerkennen, so hat man auch in der Dehydrocholsäure 24 Kohlenstoffatome anzunehmen. Nach Abzug von 4 Atomen Wasserstoff vom Molekül der Cholsäure würde man daher die Formel $C_{24}H_{36}O_5$ erhalten. Meine Analysen sprechen dafür, dass die Dehydrocholsäure weniger Wasserstoff enthält und dass ihr die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ zukommt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Vergleichung der Analyse mit den Werthen der Schemata $C_{25}H_{36}O_5$ und $C_{24}H_{34}O_5$.

| | Theorie | | | Versuch | | | | |
|----------|-----------------------|--------|-----------------------|---------|---------|-------|-------|------------|
| | für $C_{24}H_{34}O_5$ | | für $C_{25}H_{36}O_5$ | | I. | II. | III. | |
| C_{24} | 288 | 71.64 | C_{25} | 300 | 72.11 | 71.42 | 71.65 | 71.79 pCt. |
| H_{34} | 34 | 8.45 | H_{36} | 36 | 8.65 | 8.64 | 8.75 | 8.68 » |
| O_5 | 80 | 19.91 | O_5 | 80 | 19.24 | — | — | — » |
| | 402 | 100.00 | | 416 | 100.00. | | | |

Die Differenz im Kohlenstoffgehalt der beiderseitigen Formeln beträgt nicht mehr als 0.47 pCt., während der Wasserstoffprocentgehalt in beiden Fällen beinahe gleich ist.

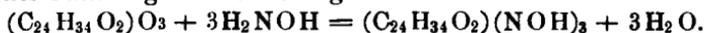
Die Dehydrocholsäure erscheint als eine Cholsäure, aus welcher nicht vier, sondern sechs Wasserstoffatome durch Oxydation eliminirt sind. Da, wie oben gezeigt worden ist, die Cholsäure alkoholische Hydroxyle enthält, so war es nicht unwahrscheinlich, dass hier der Uebergang eines Alkohols in einen Aldehyd oder ein Keton vorliegt. Auch Latschinoff¹⁾ hat diese Frage in Erwägung gezogen, ist jedoch zu keiner Entscheidung gelangt, da die bekannte Aldehydreaction, welche auf der Reduction ammoniakalischer Silberlösung beruht, bei der Dehydrocholsäure wie bei manchen anderen complicirt zusammengesetzten Aldehyden ihren Dienst versagt. Wenn man sich aber der Reagentien bedient, welche in neuerer Zeit von Victor Meyer, E. Fischer und E. Baumann in die Wissenschaft eingeführt worden sind, so bleibt man über die Aldehydnatur der Desoxycholsäure nicht lange im Zweifel. Dieselbe tritt sowohl mit Hydroxylamin als mit Phenylhydrazin als mit Phenylmercaptan in Verbindung.

¹⁾ Latschinoff, Diese Berichte XIX, 3046.

Da die beiden letztgenannten Verbindungen noch nicht analysirt worden sind, so beschränke ich mich heute auf die Beschreibung des Hydroxylaminderivates.

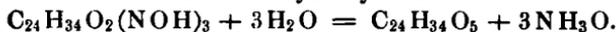
Trialdoxim der Dehydrocholsäure.

Bringt man zu einer neutralen Lösung von dehydrocholsaurem Natrium salzsaures Hydroxylamin, so wird in Folge der sauren Reaction des letzteren die organische Säure gefällt. Es bedarf einer der eingeführten Chlorwasserstoffsäure entsprechenden Menge Natronlauge, um wieder eine Lösung zu erhalten, in welcher nun freies Hydroxylamin vorhanden ist. Lässt man die so bewirkte Lösung einen Tag lang in der Kälte stehen oder erwärmt man sie kurze Zeit auf 50 bis 60°, so trübt sie sich, indem eine neue Substanz in undeutlichen Kryställchen ausgeschieden wird, welche sich sogleich von der Dehydrocholsäure durch ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure unterscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, mikroskopische, gestreckte Tafeln, welche ohne zu schmelzen sich jenseits 270° unter Braunfärbung langsam zersetzen, selbst in heissem Alkohol schwer-, in Wasser und in Aether fast unlöslich sind und den Charakter einer schwachen Säure besitzen. Die Substanz enthält 3 Atome Stickstoff und stellt daher das Trialdoxim der Dehydrocholsäure vor, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



| | Theorie | | Versuch | | | pCt. |
|-----------------|---------|---------|---------|------|------|------|
| | | | I. | II. | III. | |
| C ₂₄ | 288 | 64.43 | 64.66 | — | — | |
| H ₃₇ | 37 | 8.28 | 8.51 | — | — | » |
| N ₃ | 42 | 9.40 | — | 9.36 | 9.06 | » |
| O ₅ | 80 | 17.89 | — | — | — | » |
| | 447 | 100.00. | | | | |

Die Verbindung ist in alkalischen Mischungen vollkommen beständig; wird jedoch ihre mit verdünnter Salzsäure hergestellte Lösung kurze Zeit hindurch erwärmt, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten. Krystallisirte Dehydrocholsäure scheidet sich aus, während das Filtrat salzsaures Hydroxylamin enthält.

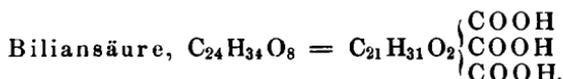
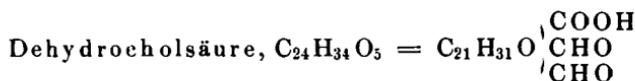
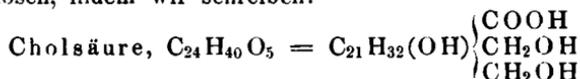


Ich hoffe die Beschreibung dieses interessanten Cholsäurederivates in meiner nächsten Mittheilung ergänzen zu können und möchte mir nur erlauben, am Schluss meines heutigen Berichtes noch einige Consequenzen zu besprechen, welche das vorliegende Material zu ziehen erlaubt.

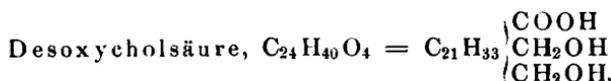
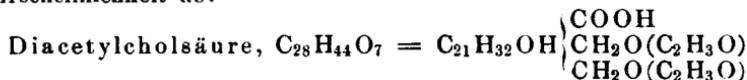
Es ist durch die angeführte Reaction nicht entschieden, ob die drei Sauerstoffatome, welche mit Hydroxylamin in Wechselwirkung treten, Aldehyd- oder Ketongruppen angehören. Sind Aldehydgruppen in der Desoxycholsäure enthalten, so müssen sie bei weiterer Oxydation

in Carboxyle übergehen. Nun hat bereits Latschinoff bei der weiteren Oxydation der Dehydrocholsäure Biliansäure erhalten, eine Säure, welche von ihrem Entdecker Cleve¹⁾ mit dem Ausdruck $C_{25}H_{36}O_9$, von Latschinoff mit $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{4}H_2O$ bezeichnet wird. Nach dem, was oben über die Zusammensetzung der Cholsäure und der Dehydrocholsäure gesagt ist, ist es einigermaßen wahrscheinlich, dass man dafür den Ausdruck $C_{24}H_{34}O_8$ einsetzen kann. Bei der Entstehung der Biliansäure aus Dehydrocholsäure sind dann drei neue Sauerstoffatome hinzugetreten. $C_{24}H_{34}O_5 + 3O = C_{24}H_{34}O_8$. Wäre nun die Biliansäure eine vierbasische Säure, so würde nichts näher liegen als die Annahme, dass hier der Uebergang von 3 Aldehydgruppen in 3 Carboxylgruppen stattgefunden habe. Die Biliansäure ist aber nach der übereinstimmenden Untersuchung von Cleve und von Latschinoff dreibasisch. Sie enthält mit Bestimmtheit drei Carboxylgruppen, von denen eine aus der Cholsäure stammt, während die beiden anderen aus Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure hervorgegangen sind. Es ist darum denkbar, dass die Dehydrocholsäure ausser zwei Aldehydgruppen noch eine Ketongruppe enthält, welche bei der Bildung der Biliansäure unbetheiligt bleibt. In diesem Fall würde ein Atom Sauerstoff als Hydroxyl bei der Bildung der Biliansäure eingetreten sein.

Den beiden Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure entsprechen zwei primäre Alkoholgruppen in der Cholsäure; ob das dritte Hydroxyl derselben als primäre oder als secundäre Alkoholgruppe darin enthalten ist, bleibt dagegen zweifelhaft. In jedem Fall können wir jetzt die Formeln der Cholsäurederivate bis zu einem gewissen Grade auflösen, indem wir schreiben:



Von der aufgelösten Cholsäureformel leitet sich ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit ab:



¹⁾ Cleve, Bull. soc. chim. XXXV, 373 und 429.

In der vorstehenden Mittheilung ist der Versuch gemacht worden, näheren Einblick in die Beziehung zu gewinnen, welche zwischen der Cholsäure und mehreren ihrer Derivate herrscht. Es war dabei mein Streben, die Schlussfolgerungen auf unzweifelhaft feststehende That- sachen zu gründen. Man wird nicht verkennen, dass bei strenger Er- füllung dieser Forderung die eingeschlagene Richtung im Stande sein wird, die Frage nach der Constitution der bis jetzt so räthselhaften Cholsäure ihrer Lösung entgegenzuführen. Wenn auch dies Ziel noch als ein sehr fernstehendes erscheint, hoffe ich in dem Resultat der gegenwärtigen Arbeit, welches in die folgenden Sätze kurz zusammen- gefasst ist, eine Grundlage gewonnen zu haben, welche für die Wahl weiterer Versuche als Wegweiser dienen kann.

Zusammenfassung.

1. Die Cholsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ und nicht $C_{25}H_{40}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$.

2. Die Acetylirung der Cholsäure führt zu einem Diacetyl- derivat.

3. Die Cholsäure enthält drei alkoholische Hydroxyle, von denen zwei als primäre Alkoholgruppen vorhanden sind.

4. Die Dehydrocholsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_5$ und nicht $C_{25}H_{36}O_5$. Sie enthält mindestens zwei Aldehyd- gruppen, mit Sicherheit drei mit Hydroxylamin in Reaction tretende Sauerstoffatome.

Es ist wahrscheinlich und durch eingehende Versuche zu beweisen, dass die Biliansäure die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_8$ und nicht $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{4}H_2O$ besitzt. Bei ihrer Entstehung sind zwei Alkohol- gruppen der Cholsäure oder zwei Aldehydgruppen der Dehydrochol- säure in Carboxylgruppen übergegangen¹⁾.

Freiburg i./B., den 8. Juli 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

¹⁾ Latschinoff scheint einen Zusammenhang der von ihm entdeckten Choleinsäure mit der Cholsäure anzunehmen. Er schreibt sie $C_{25}H_{42}O_4$, und die Derivate werden häufig mit $\frac{1}{4}$ Molekül Wasser versehen (vergl. diese Berichte XIX, 474 und 1521). Wenn, wie auch ich glaube, ein solcher Zu- sammenhang besteht, so enthält auch die Choleinsäure 24 Kohlenstoffatome und ist vielleicht meiner Desoxycholsäure isomer und nicht homolog, wie ich anfangs glaubte; sie entsteht vielleicht mit der letzteren bei der Fäulniss der Cholsäure durch Reduction. Ich hoffe durch besondere Versuche darüber Aufschluss zu erhalten.