

Demgemäß kann auch der Tetracarbonsäure nur die Formel einer 1.4.5.8-Naphthalin-tetracarbonsäure (VII.) zugewiesen werden¹⁾. Damit ist aber auch ein direkter Beweis dafür erbracht, daß das Pyren als dipericyclisches Derivat des Naphthalins anzusehen ist²⁾.

218. Fr. Boedecker: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren.

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der J. D. Riedel A.-G.]

(Eingegangen am 10. August 1920.)

Die in der Rindergalle bisher aufgefundenen einfachen Gallensäuren haben gesättigten Charakter Cholsäure und Desoxy-cholsäure vermögen weder Brom zu addieren, noch Permanganat (nach Baeyer) zu entfärben. Auch gegen Wasserstoff sind sie bei Gegenwart von Katalysatoren selbst bei höheren Temperaturen und Drucken beständig. Die Ansicht Langhelds³⁾, der aus der Bildung eines Ozonids auf eine versteckte Doppelbindung in der Cholsäure schließt, ist zweifellos unrichtig, da die Ozonidbildung nicht unbedingt eine doppelte Bindung voraussetzt. Das mit den Gallensäuren verwandte Cholesterin vermag z. B., wie der gleiche Autor festgestellt hat, mindestens 2 Mol. Ozon zu addieren³⁾, trotzdem es nur eine Äthylen-Bindung enthält. Ungesättigte Gallensäuren haben neuerdings erstmalig H. Wieland und Weil⁴⁾ sowie H. Wieland und Sorge⁵⁾ dargestellt und näher charakterisiert. Durch trockne Destillation der Cholsäure im Vakuum gelangten sie zu der krystallisierten Cholatrien-carbonsäure, C₂₄H₃₄O₂, während die Desoxy-cholsäure bei der gleichen Behandlung Choladien-carbonsäure, C₂₄H₃₆O₂ liefert. Unter diesen Bedingungen

¹⁾ Mit dieser Feststellung ist auch die Konstitution der von Freund und Fleischer beschriebenen *peri*-Acenaphth-dialkyl-indandione und deren Derivate exakt bewiesen (A. 373, 190 [1913]; 402, 59 [1913]).

²⁾ Vergl. zu dieser Frage auch Weitzenböck, M. 34, 193 [1913]; Freund und Fleischer, A. 402, 77 [1913].

³⁾ B. 41, 1024 [1908]. ⁴⁾ H. 80, 296 [1912]. ⁵⁾ H. 98, 59 [1916].

werden also aus den beiden Gallensäuren sämtliche Hydroxyle unter Herstellung von Äthylen-Bindungen abgespalten. Zur Darstellung ungesättigter, hydroxyl-haltiger Gallensäuren ist die angegebene Methode indessen anscheinend nicht geeignet.

Unter den theoretisch möglichen, von der Cholsäure sich ableitenden, ungesättigten, hydroxyl-haltigen Gallensäuren beanspruchen die einfach ungesättigten erhöhtes Interesse, da von diesen eine möglicherweise in nächster Beziehung zur Desoxy-cholsäure stehen und durch Hydrierung in diese übergeführt werden konnte. Ich wandte mich daher der Aufgabe zu, eine Methode auszuarbeiten, die die partielle Abspaltung von Wasser aus der Cholsäure ermöglicht. Bei der Durchführung einer Reihe von Wasserabspaltungs-Versuchen, die ich bereits im Jahre 1916 begann, infolge der durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse aber erst kürzlich wieder aufnehmen und zu Ende führen konnte, machte ich die Beobachtung, daß Cholsäure-ester, in geschmolzener Glykolsäure gelöst, beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat ein Produkt liefert, das gegenüber Permanganat sich stark ungesättigt verhält. Das gleiche Ergebnis erzielte ich später beim Erhitzen von Cholsäure mit verd. Schwefelsäure. Die nähere Untersuchung der entstandenen Produkte hat gezeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen neben unveränderter Cholsäure ein Gemisch ungesättigter Gallensäuren entsteht, das durch Äther trennbar ist. Dyslysine wurden nicht beobachtet. Der in Äther lösliche Anteil enthält anscheinend stärker ungesättigte Gallensäuren, die bisher in kristallisiertem Zustande nicht isoliert werden konnten, während der in Äther schwer lösliche Anteil sich leicht durch Umkristallisieren aus Aceton, Essigäther oder Eisessig reinigen läßt und nichts anderes darstellt, als eine einfach ungesättigte Gallensäure mit 2 Hydroxylen. Sie ist aus der Cholsäure durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden und besitzt also die Formel $C_{24}H_{38}O_4$. Die neue Dioxy-cholensäure soll im Folgenden »Apo-cholsäure« genannt werden.

Andere wasserabspaltende Mittel saurer Natur, wie Oxalsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. a. m. wirken unter geeigneten Bedingungen auf Cholsäure ebenfalls unter Bildung von Apo-cholsäure ein. Unter Verwendung verd. Schwefelsäure bestimmter Konzentrationen erzielt man leicht 70% und mehr der theoretischen Ausbeute an Apo-cholsäure. Daraus geht hervor, daß von den 3 sekundären Hydroxylen der Cholsäure eines besonders leicht mit wasserabspaltenden Mitteln reagiert, während die beiden anderen wesentlich widerstandsfähiger sind. Nun stehen im Cholsäure-Molekül 2 Hydroxyle an derselben Stelle des Kohlenstoff-Skeletts wie die Hydroxyle der Desoxy-cholsäure¹⁾. Bleiben

¹⁾ W. Borsche, B. 52, 342 [1919].

nun diese beiden Hydroxyle bei der Wasserabspaltung intakt und wird also das dritte Hydroxyl der Cholsäure unter Herstellung einer ungesättigten Bindung abgespalten, dann müßte die Apo-cholsäure nichts anderes als eine ungesättigte Desoxy-cholsäure sein.

Der direkte Beweis für diese Auffassung hat sich bisher noch nicht erbringen lassen, da die Apo-cholsäure allen Versuchen, sie zu hydrieren, einen merkwürdig hartnäckigen Widerstand entgegensetzte. Im übrigen aber weist das gesamte chemische und physikalische Verhalten der Apo-cholsäure darauf hin, daß sie in allernächster Beziehung zu der Desoxy-cholsäure steht. Sie ist dieser in jeder Hinsicht zum Verwechseln ähnlich und unterscheidet sich von ihr wesentlich nur durch ihren ungesättigten Charakter. Gleich der Desoxy-cholsäure hat sie die Eigenschaft, mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Ketonen, Aldehyden und Estern eigenartige Additionsverbindungen einzugehen, die Wieland und Sorge »Choleinsäuren« genannt haben¹⁾. Die neuen, von der Apo-cholsäure sich ableitenden Additionsverbindungen weisen im allgemeinen das gleiche, den Choleinsäuren eigentümliche Bindungsverhältnis auf. Es addiert sich also 1 Mol. Apo-cholsäure an 1 Mol. Essigsäure, während sich 4 Mol. Apo-cholsäure mit 1 Mol. Buttersäure und je 2 Mol. Apo-cholsäure mit je 1 Mol. Xylol, Naphthalin oder Tetrahydro-naphthalin verbinden. Eine Ausnahme macht, wie bisher festgestellt werden konnte, die Campher-Verbindung, indem 1 Mol. Apo-cholsäure mit 1 Mol. Campher zu einer gut krystallisierten Verbindung zusammentritt. Gegenüber Campher äußert also die Apo-cholsäure ein stärkeres Additionsvermögen als die Desoxy-cholsäure, von der 2 Mol. nötig sind, um 1 Mol. Campher zu binden. Die von der Apo-cholsäure sich ableitenden Additionsverbindungen sind in bezug auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften den von der entsprechenden Desoxy-cholsäure sich ableitenden Choleinsäuren täuschend ähnlich. Ein gewisser Unterschied in bezug auf das chemische Verhalten ist nur insofern festzustellen, als einige der Apo-cholsäure-Additionsverbindungen die Komponente etwas leichter abspalten als die gleichen, von der Desoxy-cholsäure sich ableitenden. Das Additionsvermögen der Apo-cholsäure findet sich bis zu einem gewissen Grade auch bei ihrem Methylester wieder, der z. B. mit 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Methylalkohol gut krystallisierende, wenn auch nicht sehr beständige Verbindungen bildet. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß Apo-cholsäure ebenso wie Desoxy-cholsäure ein charakteristisches, schwer lösliches, in gut ausgebildeten dünnen Prismen erhältlichches Magnesiumsalz gibt.

¹⁾ H. 97, 1 [1916].

Den angeführten Tatsachen, die sich beliebig vermehren ließen, wird am besten die Annahme gerecht, daß Apo-cholsäure eine ungesättigte Desoxy-cholsäure ist, daß also ihre beiden Hydroxyle an der gleichen Stelle des Kohlenstoff-Skeletts stehen, wie in der Desoxy-cholsäure, während die doppelte Bindung von dem C-Atom ausgeht, das das dritte der Cholsäure eigentümliche Hydroxyl gebunden hält. Für den oxydativen Abbau des Gallensäure-Moleküls eröffnet die Apo-cholsäure ganz neue Aussichten. Sie dürfte daher berufen sein, für die Konstitutions-Aufklärung der Gallensäuren eine wichtige Rolle zu spielen.

Versuche.

1. Einwirkung von Chlorzink-Eisessig auf Cholsäure.

In eine siedend heiße Auflösung von 8.5 g geschmolzenem Zinkchlorid in 150 ccm Eisessig trägt man 50 g Cholsäure ein und erhitzt 45 Min. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten gießt man den Kolbeninhalt in kaltes Wasser und setzt unter Umrühren so viel Soda hinzu, daß die Essigsäure nahezu neutralisiert ist. Die abgeschiedenen Gallensäuren löst man danach in verd. heißer Natronlauge auf und fällt unter Umrühren durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure. Die Gallensäuren werden abgesaugt und mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Man trocknet zunächst möglichst weitgehend bei gewöhnlicher, dann bei langsam steigender Temperatur. Das erhaltene Rohprodukt stellt ein schwach gelblich gefärbtes, sandiges Pulver dar, das offenbar aus einem Gemisch mehrerer Säuren besteht. Eine kleine Probe, in verd. kalter Soda gelöst, entfärbt Permanganat augenblicklich.

Zur Trennung der unveränderten Cholsäure von den ungesättigten Gallensäuren verfährt man folgendermaßen: Das fein zerriebene, trockne Rohprodukt wird mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Äther angerührt und über Nacht damit stehen gelassen. Danach filtriert man ab und wäscht mit Äther sorgfältig nach. Das ätherische Filtrat hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers ein gelblich gefärbtes Harz (etwa 5 g), das von verd. Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen wird und in kalter verd. Sodalösung Permanganat sogleich entfärbt. Es besteht wahrscheinlich im wesentlichen aus stärker ungesättigten Gallensäuren, die bisher nicht näher untersucht wurden.

Den mit Äther ausgewaschenen Filtrerrückstand, der hauptsächlich aus unveränderter Cholsäure und der neuen, einfach ungesättigten Gallensäure, der Apo-cholsäure, besteht, wird mit der 2-fachen Menge absolutem Alkohol in der Kälte digeriert. Die Apo-cholsäure wird vollständig vom Alkohol aufgenommen, während die Cholsäure im wesentlichen ungelöst bleibt (etwa 4 g). Man filtriert auf der Nutsche ab, wäscht mit Alkohol nach und verdampft die alkoholischen Filtrate im Vakuum. Der noch alkoholhaltige Rückstand verwandelt sich durch Zusatz von Xylol sogleich in einen Brei von pris-

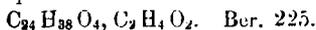
matischen Krystallen, die ein Additionsprodukt von Xylol an Apo-cholsäure vorstellen. Man saugt ab, wäscht die Krystalle nacheinander mit Xylol und Äther aus, trocknet zunächst an der Luft, dann im Trockenschrank. Ausbeute etwa 25 g¹⁾.

2. Darstellung der Apo-cholsäure.

a) Eisessig-Apocholsäure.

Das unter 1 beschriebene Apocholsäure-Präparat krystallisiert man zur vollständigen Reinigung wiederholt aus der 3-fachen Menge Eisessig oder 75-proz. Essigsäure um. Man erhält alsdann die Eisessig-Apocholsäure in farblosen, gut ausgebildeten, kleinen Prismen, die in Äther, Aceton, Benzol schwer, in Eisessig mäßig löslich sind, von Methyl- und Äthylalkohol dagegen leicht aufgenommen werden. Ihre Zusammensetzung entspricht dem Verhältnis von 1 Mol. Apocholsäure zu 1 Mol. Essigsäure:

0.3044 g Sbst. verbr. 13.55 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 225. — 0.3189 g Sbst. verbr. 14.20 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 224. — 0.4054 g Sbst. verbr. 17.89 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, Äquiv. 226.



0.1518 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.1264 g H₂O.



Gef. » 69.21, » 9.40.

Spez. Drehung: 0.4212 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol; $l = 2$ dm; abgelesener Winkel $+1.910^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +45.35^\circ$.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Eisessig-Apo-cholsäure vollkommen beständig. Präparate, die wochenlang frei an der Luft liegend aufbewahrt wurden, zeigten noch das richtige Äquivalent. Beim Erwärmen wird jedoch Essigsäure abgespalten. Schon nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 110—115° verliert die Eisessig-Apocholsäure 10% Essigsäure, weitere 25% werden bei 130° abgegeben. Der letzte Rest haftet aber auch bei dieser Temperatur sehr fest (Theorie 13.3% Essigsäure). Bei der gleichen Behandlung verliert Eisessig-Desoxy-cholsäure nur 3.7% Essigsäure. Die Desoxy-cholsäure hält also die Essigsäure fester gebunden. Da die Eisessig-Apocholsäure oberhalb 100° verhältnismäßig schnell Essigsäure abspaltet, ist es nicht auffällig, daß sie keinen charakteristischen Schmelzpunkt hat. Zahlreiche Präparate zeigten stets einen abweichenden Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt, der nach vorhergehendem Sintern zwischen 135—155° liegen kann und insbesondere auch von der Art des Erhitzens abhängig ist. Die bei 130° getrocknete Substanz schmilzt bei

¹⁾ Über ein inzwischen bedeutend verbessertes Verfahren wird später berichtet werden.

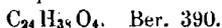
170—171°, zeigt also einen Schmelzpunkt, der sich dem der reinen Apo-cholsäure nähert.

b) Freie Apo-cholsäure.

Beim Behandeln der Eisessig-Apo-cholsäure mit verd. Laugen, Ammoniak oder Sodalösung spaltet sie die Essigsäure leicht und vollständig ab. Man fällt die erhaltene Lösung in der Wärme vorsichtig mit verd. Salzsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und trocknet zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann längere Zeit bei 100°. Auf diese Weise erhält man die Apo-cholsäure in Gestalt eines weißen Pulvers, dessen Schmelzpunkt nach vorhergehendem Sintern bei 170—171° liegt. Sie ist indessen noch nicht vollständig analysenrein, da sie hartnäckig geringe Mengen von Wasser festhält.

Zur Darstellung ganz reiner Apo-cholsäure verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Zu einer heißen Lösung von 10 g Eisessig-Apo-cholsäure in 50 ccm Alkohol setzt man Wasser bis zur eben beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisiert die Alkohol-Verbindung in feinen Nadeln aus. Die Verbindung verliert den Alkohol schnell an der Luft und wird beim Erhitzen im Hochvakuum von 0.1—0.3 mm Druck auf 120—130° nach kurzer Zeit gewichtskonstant. Schmp. 173—174°.

0.2828 g Sbst. verbr. 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, Äquiv. 393. — 0.7720 g Sbst. verbr. 19.55 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 395.



0.1507 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1349 g H₂O.



Gef. » 73.75, » 10.02.

Spez. Drehung: 1.544 g Sbst. in 50 ccm absol. Alkohol; $l = 2$ dm; abgelesener Winkel + 3.08°; $[\alpha]_D^{20} = + 49.87^\circ$.

In Äther, Petroläther, Benzol ist Apo-cholsäure fast unlöslich, schwer löst sie sich in Essigäther, Methylacetat und Aceton, während sie in Methyl- und Äthylalkohol spielend löslich ist. Permanganat wird von einer sodaalkalischen Apo-cholsäure-Lösung sogleich entfärbt. Von kalter, methylalkoholischer Apo-cholsäure-Lösung wird Brom unter Bildung eines Dibromids heftig absorbiert. Apo-cholsäure schmeckt schwach bitter im Gegensatz zu der widerlich bittersüß schmeckenden Cholsäure. Sie gibt die Pettenkofersche Reaktion. Mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure tritt die gleiche Farbenerscheinung wie bei Desoxy-cholsäure auf, nur in verstärktem Maße.

Die Alkalisalze der Apocholsäure sind in Wasser spielend löslich. Aus diesen Lösungen fallen Calcium, Strontium- und Bariumchlorid die entsprechenden Erdalkalisalze als pflasterartige Massen

aus, die bisher in krystallisierter Form nicht erhalten werden konnten. Sehr charakteristisch ist dagegen das Magnesiumsalz. Zu einer verdünnten, wäßrigen, ammoniakalischen Lösung von Apo-cholsäure setzt man bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise so lange 20-proz. Magnesiumchlorid-Lösung zu, bis eben noch kein Niederschlag erfolgt. Man erhitzt unter Umrühren zum Sieden, worauf sich das Magnesiumapocholat in feinen, gut ausgebildeten Nadeln abscheidet. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Methylalkohol. Aus wäßrigem Methylalkohol läßt es sich leicht umkrystallisieren und vollkommen rein gewinnen.

0.5022 g Sbst.: 0.0249 g MgO.

$(C_{24}H_{37}O_4)_2Mg$. Ber. Mg 3.04. Gef. Mg 2.99.

Das Silbersalz fällt aus wäßriger Apo-cholat-Lösung durch Zusatz von Silbernitrat in Form einer Gallerte. Bringt man diese durch Zusatz von Ammoniak in Lösung und verdunstet das Ammoniak wieder durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man das Silbersalz als feinkörniges, schweres, weißes Pulver.

0.2004 g Sbst.: 0.0130 g Ag.

$C_{24}H_{37}O_4Ag$. Ber. Ag 21.70. Gef. Ag 21.46.

3. Verbindung der Apo-cholsäure mit Fettsäuren.

Mit Ameisensäure konnte keine Additionsverbindung erhalten werden. Die Apo-cholsäure verhält sich also der Desoxy-cholsäure in dieser Beziehung analog.

Die Eisessig-Verbindung ist bereits oben beschrieben worden.

Die Buttersäure-Verbindung erhält man durch Zusatz von *n*-Buttersäure zu der heiß gesättigten Lösung von Eisessig-Apo-cholsäure in Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert die Buttersäure-Verbindung in Nadelchen aus, die nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 170° schmelzen. Der unscharfe Schmelzpunkt findet auch hier seine Erklärung in der Spaltung der Verbindung in ihre Komponenten beim Erhitzen.

0.3878 g Sbst. verbr. 11.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 326. — 0.4046 g Sbst. verbr. 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge, Äquiv. 332.

$(C_{24}H_{38}O_4)_4, C_4H_8O_2$. Ber. 330.

Versetzt man eine heiße alkoholische Lösung der Buttersäure-Verbindung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so krystallisiert, ähnlich wie bei der Eisessig-Verbindung, die Apo-cholsäure frei von Buttersäure aus.

Die Palmitin-Apo-cholsäure wird durch Zusatz von 1 g Palmitinsäure zu einer Lösung von 10 g Eisessig-Apo-cholsäure in 40 ccm Alkohol erhalten. Sie läßt sich aus der 4-fachen Menge Al-

kobol leicht umkrystallisieren. Feine Nadeln, vom Schmp. 184—185°, der nach nochmaligem Umkrystallisieren nicht mehr steigt.

0.4165 g Sbst. verbr. 11.1 ccm $\frac{7}{10}$ -Lauge, Äquiv. 375.

$(C_{24}H_{38}O_4)_8$, $C_{16}H_{32}O_2$. Ber. 375.

Spez. Drehung: 0.4286 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol; $l = 2$ cm; abgelesener Winkel + 1.872°; $[\alpha]_D^{20} = + 43.7^\circ$.

Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 200° im Vakuum spaltet die Palmitin-Apo-cholsäure die gesamte Fettsäure ab. 5.2564 g wurden im Eikölbchen bei 3 mm so lange auf 200—260° (Temperatur des Metallbades) erhitzt, bis nichts mehr überdestilliert. Schließlich wurden auch die im Kolbenhals kondensierten Palmitinsäure-Tröpfchen möglichst vollständig in die Vorlage übergetrieben. Diese wurde abgesprengt und zunächst mit dem Destillat, dann leer gewogen. Es waren 0.3535 g Palmitinsäure überdestilliert, die titriert wurde und sich als rein erwies.

$(C_{24}H_{38}O_4)_8$, $C_{16}H_{32}O_2$. Ber. 7.58 % Palmitinsäure.

Gef. 6.73 » »

Die Bestimmung des Palmitinsäure-Gehaltes nach dem Verfahren, das Wieland und Sorge¹⁾ bei der Choleinsäure angewandt haben, ergab für die Palmitin-Apo-cholsäure-Verbindung einen zu hohen Wert. Die abgetrennte Fettsäure verhielt sich gegenüber Permanganat ungesättigt, enthielt also noch Apo-cholsäure.

Die Stearin-Apo-cholsäure läßt sich in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nadeln, die bei 185—186° schmelzen.

4. Verbindungen der Apo-cholsäure mit Kohlenwasserstoffen.

Die Benzol-Verbindung erhält man durch Zusatz einiger Tropfen Benzol zu einer heißen alkoholischen Lösung von Apo-cholsäure in Gestalt schöner Nadelchen beim Erkalten. Schmp. 174—175°.

Präparate, die mehrere Stunden im Vakuum von 0.1 mm bei 120° getrocknet werden, enthalten noch Benzol, das leicht beim Verkochen der Substanz mit Lauge am Geruch zu erkennen ist. Auch das für Apo-cholsäure zu hohe Äquivalent zeigt noch das Vorhandensein von Benzolresten an.

0.2636 g Sbst. verbr. 6.6 ccm $\frac{7}{10}$ -Lauge, Äquiv. 399.

Äquivalent der freien Säure 390.

Die Xylol-Verbindung der Apo-cholsäure krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung von Apo-cholsäure durch Zusatz von Xylol in Gestalt langgestreckter, sechseckiger Tafeln aus. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen auf Ton zeigte das Präparat einen Schmp. von 171—172° nach vorhergehendem Sintern und ein Äquivalent, das

¹⁾ H. 97, 14 [1916].

einem Verhältnis von 1 Mol. Xylol zu 2 Mol. Apo-cholsäure entspricht.

0.3116 g Sbst. verb. 6.98 $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 446.
(C₂₄H₃₈O₄)₂, C₈H₁₀. Ber. 443.

Nach 2-tägigem Liegenlassen an der freien Luft war das Äquivalent auf 437, nach 10 Tagen auf 423 gesunken. Ältere Präparate zeigten noch bedeutend niedrigere Äquivalente. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verliert die Verbindung den Kohlenwasserstoff natürlich bedeutend schneller, aber auch hier wird der Rest ungemein festgehalten.

Die Naphthalin-Verbindung läßt sich leicht erhalten durch Auflösen freier Apo-cholsäure in heißem Alkohol und Zusatz von Naphthalin. Beim Erkalten krystallisiert sie in feinen Nadelchen vom Schmp. 173--174° aus. Die Verbindung läßt sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren.

0.4720 g Sbst. verbr. 10.43 cem $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 452. — 0.5634 g Sbst. verbr. 12.4 cem $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 454.

(C₂₄H₃₈O₄)₂, C₁₀H₈. Ber. 454.

0.1589 g Sbst.: 0.4456 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

(C₂₄H₃₈O₄)₂, C₁₀H₈. Ber. C 76.60, H 9.32.

Gef. • 76.48, • 9.40.

Spez. Drehung: 0.5898 g Sbst. in 20 cem absol. Alkohol; $l = 2$ dm; abgelesener Winkel + 2.430°; $[\alpha]_D^{20} = + 41.20^\circ$.

Die Verbindung ist luftbeständig und vollständig geruchlos. Beim Erwärmen mit Lauge scheidet sich ein Teil des Naphthalins ab, das beim Erkalten krystallisiert.

5. Verbindungen der Apo-cholsäure mit Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen.

Die schön krystallisierende, aber wenig beständige Verbindung mit Athylalkohol ist bereits oben bei der Darstellung der freien Apo-cholsäure erwähnt. Aus heißem Essigäther und Aceton krystallisiert Apo-cholsäure in gut ausgebildeten kleinen Prismen, die den Schmelzpunkt der freien Apo-cholsäure zeigen. Beide Verbindungen sind wenig beständig und verlieren das Lösungsmittel leicht beim Erhitzen bis auf einen geringen Rest, der schwieriger zu entfernen ist.

Die Benzaldehyd-Verbindung wird durch Erhitzen von Apo-cholsäure mit überschüssigem, frisch destilliertem Benzaldehyd und Nachbehandeln mit Ligroin erhalten. Sie krystallisiert in schönen Nadeln vom Schmp. 156°. Die Verbindung ist luftbeständig und vollkommen geruchlos.

Die Campher-Verbindung erhält man durch Auflösen von 4 g d-Campher in einer heißen Lösung von 12 g Eisessig-Verbindung

in 24 ccm Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert die Additionsverbindung in kleinen Nadeln aus. Sie läßt sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 179—180° (sintert bei 177°).

Die Titration deutet auf eine Verbindung von 1 Mol. Apo-cholsäure mit 1 Mol. Campher.

0.5732 g Sbst. verbr. 10.6 $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 540. — 0.6358 g Sbst. verbr. 11.78 $\frac{1}{10}$ -Lauge, Äquiv. 539.



Spez. Drehung: 0.5868 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol; $l = 2$ dm; abgelesener Winkel + 2.570°; $[\alpha]_D^{20} = + 43.80°$.

6. Apo-cholsäure-Methylester.

30 g freie Apo-cholsäure werden in 80 ccm Methylalkohol aufgeschlemmt, und unter häufigerem Schütteln und Eiskühlung wird trockner Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Lösung eingeleitet. Man gießt die Lösung in Eiswasser und extrahiert mit Äther. Der ätherische Auszug wird zuerst mit Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen und zwecks Trocknung kurze Zeit mit geglühtem Natriumsulfat durchgeschüttelt. Das nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende Harz erstarrt beim Anrühren mit Methylalkohol zu einer Krystallmasse, die aus 30 ccm Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute 24 g. Aus nicht zu konzentrierten Lösungen krystallisiert der Ester in schön ausgebildeten, dicken, zentimeterlangen Prismen, die bei 83—84° nach vorübergehendem, bei 75° beginnendem Sintern schmelzen. Die Krystalle verwittern allmählich.

Die Verseifungszahl der Verbindung nach kurzem Trocknen auf Ton an der Luft deutet auf



0.5994 g Sbst., in Alkohol gelöst, wurden $\frac{3}{4}$ Stdn. mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge am Rückfluß gekocht; zum Zurücktitrieren waren 6.12 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure notwendig. Daraus ergibt sich die Verseifungszahl 431.



Die Verbindung verliert den Methylalkohol erst nach mehrtägigem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum, etwas schneller beim Trocknen im Hochvakuum bei 30—40°. Ein 4 Tage über H_2SO_4 im Vakuum getrocknetes Präparat zeigte folgende Verseifungszahlen:

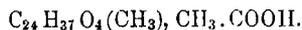
0.5818 g Sbst. brauchten zur Verseifung 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 406. — 0.5392 g Sbst. brauchten zur Verseifung 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 405.



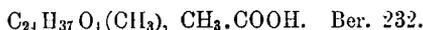
Der getrocknete Ester schmilzt nach kurz vorübergehendem Sintern bei 88—90°.

Durch Umkrystallisieren des Esters aus 75-proz. Essigsäure erhält man schöne große Prismen vom Schmp. 87—88° (geringes Sintern bei 85°).

Die Verseifungszahl deutet auf die Verbindung



0.5270 g Sbst. brauchten zur Verseifung 22.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 233. — 0.4534 g Sbst. brauchten zur Verseifung 19.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 233. — 0.5058 g Sbst. brauchten zur Verseifung 21.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, V. Z. = 236.



Bei der Durchführung eines großen Teiles der Versuche erfreute ich mich der ausgezeichneten Mitarbeit von Hrn. Dr. H. Volk, mit dem ich die Arbeiten gemeinsam fortsetze. Über die inzwischen neu gewonnenen Ergebnisse hoffen wir demnächst zu berichten.

219. Peter Klason: Über Lignin und Lignin-Reaktionen (II).

(Eingegangen am 18. August 1920.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, daß das Fichtenholz-Lignin eine Acrolein-Gruppe, R.CH:CH.CHO, enthält, die, an schwellige Säure gebunden, in der Sulfit-Ablauge als die Säure R.CH₂.CH(CHO).SO₂.OH vorhanden ist, welche letztere unter geeigneten Bedingungen mit aromatischen Amibasen ein cyclisches Salz, z. B. R.CH₂.CH $\begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{CH} : \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix}$, gibt, das im Gegensatz zu dem normalen Salz eine intensiv dottergelbe Farbe hat. Das cyclische Salz kann nicht bei Anwendung tertiärer Basen, z. B. Pyridin und Chinolin, entstehen. Chlorwasserstoffsäures Chinolin ruft zwar auch in salzsaurer Lösung von Lignosulfonsäure eine Fällung hervor, diese ist aber weiß und geht nicht sekundär in gelb über. Die weiße Fällung, die z. B. ein Naphthylamin-Salz in erster Linie hervorruft, ist demnach das normale Salz der Sulfonsäure, das dann in saurer Lösung durch Ringschließung in das gelbgefärbte cyclische Salz übergeht. Die Ringschließung geschieht bisweilen so leicht in stark salzsaurer Lösung, daß das an die Aldehydgruppe locker gebundene SO₂ nicht erst entfernt zu werden braucht, sondern sie geschieht unter Freimachung von SO₂.

Es gilt nun die Frage nach dem Vorkommen dieser Acrolein-Gruppe innerhalb der ganzen unendlichen Pflanzenwelt zu entschei-

¹⁾ B. 53, 706 [1920].