

Der Kristallbau der Paraffincarbon-Choleinsäuren

Von

O. KRATKY und G. GIACOMELLO

(Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Mit 3 Figuren im Text)

(Eingegangen am 20. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

1. Problemstellung.

Wie wir aus den bahnbrechenden Untersuchungen von WIELAND und SORGE¹ wissen, sind die im lebenden Organismus aufgefundenen Choleinsäuren als Molekülverbindungen zwischen der Desoxycholsäure und gewissen höheren Fettsäuren aufzufassen. Die daraus isolierte Desoxycholsäure zeigt eine erstaunliche Verbindungsfähigkeit. Nicht nur mit sämtlichen gesättigten Fettsäuren von Essigsäure aufwärts, sondern auch mit einer großen Zahl verschiedener organischer Substanzen vermag sie ausgezeichnet kristallisierende Molekülverbindungen zu liefern, die stets nach ganzzahligen Verhältnissen aus den Komponenten zusammengesetzt sind. WIELAND und SORGE erweitern den Begriff der „Choleinsäuren“ auf diesen Typus von Substanzen.

Die Fähigkeit zur Bildung so zahlreicher Molekülverbindungen erwies sich als in hohem Maße konstitutionsspezifisch. Wohl kommt sie nach BOEDECKER² und A. v. KUTHY³ auch einigen verwandten Säuren mit dem gleichen Gerüst zu, doch gibt es viel mehr sehr ähnlicher Substanzen, denen diese Fähigkeit mangelt. Im Sinne eines in der Enzymchemie üblichen Vergleiches existieren also gewisse „Universalschlüssel“ von ganz bestimmter Bauart, die sehr viele, recht verschiedene Schlösser sperren; ihre Fähigkeit geht jedoch bei kleinen Veränderungen vollkommen verloren.

Von der röntgenographischen Untersuchung der Choleinsäuren dürfen wir vor allem erwarten, daß sie auf dem Wege

¹ H. WIELAND und H. SORGE, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **97** (1916) 1.

² BOEDECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53** (1920) 1852.

³ A. v. KUTHY, Biochem. Z. **244** (1932) 308.

über ein räumliches Modell eine Vorstellung vom Zustandekommen dieser organischen Molekülverbindungen⁴ vermittelt. Letzten Endes sollte sich aus der gegenseitigen Lagerung der wirksamen Gruppen das konstitutionsspezifische Verhalten verstehen lassen.

Darüber hinaus sind aus solchen Untersuchungen Beiträge zur Lösung biologisch wichtiger Fragen zu erhoffen. Der besprochenen Verbindungsbildung kommt nach WIELAND und SORGE⁵ eine entscheidende Bedeutung bei der Fettsäureverdauung zu. Komplexe aus fettsauren Salzen und Desoxycholsäure sind zum Unterschied von den freien Seifen in biologischen Medien löslich, so daß in dieser Form nun leicht die Resorption erfolgen kann. Da allem Anschein nach diese Komplexe in Lösung analog gebaut sind, wie die Choleinsäuren im Kristall, könnte das bis zur Aufstellung eines räumlichen Modells getriebene Studium der letzteren ein Verständnis der kräftemäßigen Wechselwirkung zwischen den Verbindungspartner vermitteln.

Der Desoxycholsäure scheint auch eine Bedeutung bei der Vitaminversorgung des Körpers zuzukommen. So ist bekannt, daß β -Carotin mit Desoxycholsäure eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:4 liefert.⁶

Ferner hat EULER⁷ festgestellt, daß β -Carotin durch Zusatz von Natriumsalzen der Gallensäuren im Wasser eine echte Lösung bildet, ganz in Analogie zu dem Verhalten von Fettsäuren. Es ist demnach naheliegend, der Desoxycholsäure beim Transport von β -Carotin sowie von Vitamin A die Rolle eines Vehikels zuzuschreiben. Anscheinend ist es auch biologisch wichtig, daß β -Carotin in Form der Additionsverbindungen chemisch viel beständiger ist wie im freien Zustand, so daß die Verbindungsbildung das β -Carotin nicht nur transportabel macht, sondern auch vor chemischen Angriffen schützt.

Als Schutzmittel gegen Gifte spielt wahrscheinlich die Desoxycholsäure durch ihre Verbindungsfähigkeit ebenfalls eine Rolle. So bildet sie mit den hämolytisch wirkenden Saponinen Additionsverbindungen, welche nicht mehr schädlich sind.

⁴ Von den grundlegenden Untersuchungen P. PFEIFFERS über organische Molekülverbindungen seien die Arbeiten: Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924) 275 und **112** (1920) 8 hervorgehoben.

⁵ WIELAND und SORGE l. c.

⁶ KAZUMI, J. Biochem. **22** (1933) 243.

⁷ EULER, Helv. chim. Acta **219** (1933) 216.

Auch die Arzneimittelchemie hat sich schon der Desoxycholsäure als löslichmachender Substanz bedient. Cadecol ist eine Verbindung mit Kampfer, welcher in dieser Form per os in den Organismus eingeführt werden kann.

Wenn wir die Verbindungen der Desoxycholsäure mit einer Anzahl gesättigter Fettsäuren zwischen Propionsäure und Zerotinsäure zum Gegenstand der vorliegenden röntgenographischen Untersuchung machen, so erblicken wir in diesen „klassischen“ Choleinsäuren geeignete Modellsubstanzen für eine Reihe biologisch wichtiger Funktionen der Desoxycholsäure. Wir geben im folgenden gewisse Resultate älterer Arbeiten dieser Reihe^{8, 9} mit den neuen in einem wieder.

2. Die kettenförmige Aneinanderreihung der Fettsäuremoleküle.

Während die Entdecker des „Choleinsäureprinzips“, WIELAND und SORGE, ganz allgemein von Molekülverbindungen sprechen, haben spätere Bearbeiter, namentlich RHEINBOLDT¹⁰ versucht, die Art der Verbindungsbildung näher zu präzisieren. Aus den ganzzahligen und von Fall zu Fall verschiedenen Verbindungsverhältnissen schloß RHEINBOLDT, daß ein Aufbau nach dem Koordinationsprinzip vorliegt. Besonders klar tritt die Analogie zu den anorganischen Komplexverbindungen hervor, wenn wir die Verbindungen der Desoxycholsäure mit den gesättigten Fettsäuren als der zweiten Komponente betrachten. Auf ein Fettsäuremolekül kommen nämlich je nach der Kettenlänge 1, 2, 3, 4, 6 oder 8 Moleküle Desoxycholsäure. Sterisch stellt sich nun RHEINBOLDT die Anordnung derart vor, daß um die einzelne als Koordinationszentrum fungierende Fettsäurekette die Moleküle von Desoxycholsäure räumlich symmetrisch angeordnet sind und dieser ganze Komplex einen Gitterpunkt bildet (Molekülverbindungen „höherer Art“).

Bei einer solchen Vorstellung ist zweifellos zu erwarten, daß man bei den verschiedenen Koordinationszahlen auch ver-

⁸ Y. GO und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 439, im folgenden als Mittlg. I bezeichnet.

⁹ Y. GO und O. KRATKY, Z. Kristallogr. (A) **92** (1935) 310, im folgenden als Mittlg. II bezeichnet.

¹⁰ RHEINBOLDT und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **451** (1927) 256; Z. angew. Ch. **39** (1926) 765 und zahlreiche weitere Arbeiten.

schiedene Kristallstrukturen erhält, im Widerspruch zu dem vorliegenden röntgenographischen Ergebnis.¹¹ Es zeigt sich nämlich, daß alle untersuchten Verbindungen von Propion-Choleinsäure bis Zerotin-Choleinsäure in erster Näherung sowohl bezüglich der Interferenzlagen als auch der Intensitäten identische Röntgenogramme ergeben.

Dieser Befund schließt also von vornherein einen Kristallbau von der oben skizzierten Art aus und es ergibt sich somit die Aufgabe, eine neue Vorstellung zu entwickeln.

Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Diagramme folgt zunächst die Gleichheit aller Translationsperioden, Symmetrieelemente und weitgehende Übereinstimmung in der Verteilung der Massen. Da die Desoxycholsäuremoleküle 91—95 % der Gesamtmasse betragen, müssen wir vor allem von diesen eine fast identische Anordnung fordern. Allerdings sind auch bei beliebig genau übereinstimmender Anordnung derselben wegen des etwas variierenden Fettsäuregehaltes kleine Unterschiede zu erwarten. Sie wurden auch tatsächlich gefunden, indem die Elementarkörperabmessungen in der Größenordnung von 1 % variieren¹² und die Intensitäten der Reflexe bei der Photometrierung (visuell kaum wahrnehmbar) merkliche relative Differenzen zeigen. Diese Unterschiede sind aber so klein, daß an einem identischen Anordnungsprinzip der Desoxycholsäuremoleküle nicht gezweifelt werden kann.

Wenn wir uns also die Fettsäuremoleküle aus dem Kristall herausgenommen denken, so bleibt ein von den Desoxycholsäuremolekülen allein gebildetes „Grundgitter“ übrig, das in allen untersuchten Choleinsäuren fast identisch ist. Es folgt daraus, daß es bestimmte und in allen Fällen die gleichen „Löcher“ aufweist, in welchen vorher die Fettsäuremoleküle saßen. Um nun die Verteilung dieser freien Räume und damit die Lagerung der Fettsäuremoleküle im Gitter zu ergründen, machen wir das folgende Gedankenexperiment:

Wir wollen den Umbau der Palmitin-Choleinsäure in die Laurin-Choleinsäure vornehmen. Dazu wird zunächst ein einzelnes Palmitinsäuremolekül (Fig. 1) aus dem Kristall entfernt. Der entstehende freie Raum ist so groß wie die in der Fig. 1 gezeichnete, von 1 bis 2 reichende schematisierte VAN DER WAALSsche Sphäre. Wie

¹¹ Mittlg. I.

¹² Mittlg. I, 443, Tab. 1.

immer wir nun in diesen Raum das erste Molekül Laurinsäure hineinsetzen (z. B. von 1 bis 3), stets bleibt ein Stück vom Kanal frei (nämlich von 3 bis 2). Ließen wir dieses unbesetzt, so käme es schließlich zum Ersatz jedes Moleküls Palmitinsäure durch je ein Molekül Laurinsäure, d. h. die Koordinationszahlen der beiden Verbindungen wären dieselben. Tatsächlich müssen wir auf dem Raum, den ein Molekül Palmitinsäure einnahm, im Durchschnitt $1\frac{1}{3}$ Moleküle Laurinsäure unterbringen. Wir sind also gezwungen, unter Ausnützung des freien Raumes das zweite Molekül Laurinsäure an das erste anzufügen und wegen der Form des Raumes muß dies geradlinig geschehen. Dadurch reicht aber das zweite Laurinsäuremolekül über das Ende des betrachteten Palmitinsäuremoleküls hinaus, nämlich um die Strecke von 2 bis 4. Wenn nun dieser Raum jetzt von einem Laurinsäuremolekül besetzt ist, mußte er vorher von einem Palmitinsäuremolekül besetzt gewesen sein; dies zwingt aber wieder zur Annahme, daß im ursprünglichen Gitter ein zweites Palmitinsäuremolekül in geradliniger Fortsetzung des ersten vorhanden war. Man erkennt im Sinne einer derartigen Überlegung leicht, daß mindestens drei Palmitinsäuremoleküle geradlinig hintereinander angeordnet sein müssen, die nun durch vier Moleküle Laurinsäure ersetzt werden. Die Länge des entsprechenden Kanals beträgt dann etwa 70 \AA , d. h. ein Mehrfaches der größten Elementarkörperdimension ($\sim 25 \cdot 8 \text{ \AA}$). Wenn sich aber eine bestimmte Anordnung (Fettsäure plus umgebenden Desoxycholsäuremolekülen) durch mindestens einen Elementarkörper hindurch erstreckt, dann erfordert die Identität aller Elementarkörper des Kristalls die Fortsetzung dieser Anordnung durch den ganzen Kristall; wir sind also ohne weitere Voraussetzungen zur Auffassung gekommen,

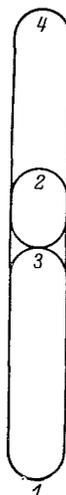


Fig. 1.

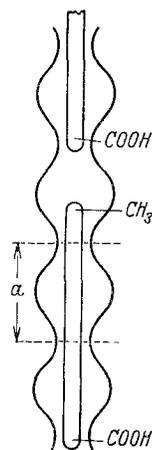


Fig. 2.

Fig. 1. Ersatz des Palmitinsäuremoleküls 1-2 durch das Laurinsäuremolekül 1-3. Da an Stelle eines Palmitinsäuremoleküls im Durchschnitt $1\frac{1}{3}$ Laurinsäuremoleküle treten, so ist, unter Ausnützung des freien Raumes 2-3, das zweite Laurinsäuremolekül an das erste geradlinig anzufügen.

Fig. 2. Lage der Fettsäuremoleküle in dem sich periodisch ändernden Kraftfeld der Desoxycholsäuremoleküle.

daß das von den Desoxycholsäuremolekülen gebildete „Grundgitter“ von Kanälen durchzogen wird, in welchen die Fettsäuremoleküle geradlinig hintereinander sitzen.¹³

Aus der obigen Vorstellung läßt sich auch sofort verstehen, daß die Koordinationszahl keine stetige Funktion der Fettsäurekettenlänge ist, sondern bei Fortschreiten in der homologen Reihe für eine Anzahl von Fettsäuren konstant bleibt und sich dann sprunghaft ändert (Fig. 3). Die Anordnung der Desoxycholsäuremoleküle längs des Kanals ist, wie immer die Kanäle im Gitter verlaufen mögen, periodisch, d. h. nach einem Abstand, der höchstens gleich der Achsenlänge in der betreffenden Richtung ist, muß sich die gleiche Gruppierung wiederholen. Es entsteht dadurch im Kanal ein periodisch sich änderndes Kraftfeld, also kehren in bestimmten Abständen Punkte hoher Feldstärke wieder, wie dies die gewellte Linie in Fig. 2 andeuten möge. Die Fettsäureketten sind als Stäbe idealisiert. Nach allem was wir nun von der zwischenmolekularen Wechselwirkung wissen ist anzunehmen, daß eine besonders aktive Gruppe der Fettsäure — wohl die Karboxylgruppe — an den Stellen dieser hohen Feldstärke festgehalten wird. Die nächste Säurekette wird dann, wie die Figur anschaulich macht, nicht dort beginnen können wo die vorige aufhört, sondern erst an der nächsten Stelle hoher Feldstärke. Zwischen den Kettenenden sind also im allgemeinen Zwischenräume vorhanden; mit steigender Kettenlänge werden sie kleiner und bevor „Überlappung“ der hintereinander liegenden Enden (CH_3 - und COOH -Gruppe) eintritt, erfolgt der Sprung. Die Strecke, welche das Fettsäuremolekül nun okkupiert, ist um den Abstand zweier Punkte hoher Feldstärke — in der Figur mit a bezeichnet — länger geworden. Die Koordinationszahl ist dabei um so viel Einheiten gestiegen, als Desoxycholsäuremoleküle auf die Strecke a entfallen, d. h. am Zustandekommen eines solchen „Knotenpunktes“ beteiligt sind.

¹³ Es sei erwähnt, daß ein kristallographisch interessantes Phänomen zum gleichen Ergebnis geführt hat. Im Elementarkörper sind nämlich bei allen untersuchten Choleinsäuren vier Moleküle Desoxycholsäure enthalten (Mittlg. I, S. 446). Nun sollte aber nach den kristallographischen Grundvorstellungen eine Anzahl von Desoxycholsäuremolekülen pro Elementarkörper enthalten sein, die das Ein- oder Vielfache der Koordinationszahl darstellt (also mindestens 6 bzw. 8 bei den höheren Fettsäuren). Für diese scheinbare Diskrepanz ließ sich nur bei Annahme einer kettenförmigen Aneinanderreihung der Fettsäureketten eine plausible Erklärung (Mittlg. I, S. 448) geben. Es soll aber auf diese mehr kristallographischen Überlegungen hier nicht eingegangen werden.

Die röntgenographischen Befunde zwingen uns also, von der Vorstellung des „Koordinationszentrums“ zur „Koordinationslinie“ überzugehen, längs welcher die Desoxycholsäuremoleküle in einer in allen Fällen identischen Weise angeordnet sind. Wohl hängt eine durch die „Koordinationszahl“ gegebene Anzahl von Desoxycholsäuremolekülen mit einem bestimmten Fettsäuremolekül durch besondere Kräfte zusammen, aber das „Grundgitter“ der Desoxycholsäuremoleküle allein läßt die entsprechende Zusammengehörigkeit nicht mehr erkennen.

Die Analogie zu den anorganischen Komplexverbindungen haben wir demnach als rein formal zu betrachten und wenn RHEINBOLDT darauf hinwies, daß die Zahlenverhältnisse bei Bildung der Choleinsäuren die gleichen sind, wie man sie bei räumlich symmetrischer Gruppierung der Koordinationspartner um ein zentrales Molekül (Fettsäure) erwarten sollte,¹⁴ so muß diese Übereinstimmung eben als zufällig angesehen werden.

Sofern im folgenden der Ausdruck „Koordinationszahl“ weiter verwendet wird, geschieht dies in übertragener Bedeutung.

3. Die Schwierigkeit der „zu niederen Koordinationszahlen“ bei ganz langer Fettsäurekette.

Dieses wohl durchaus zwangsläufig aus den röntgenographischen Befunden entwickelte Bild stößt leider auf eine ernste

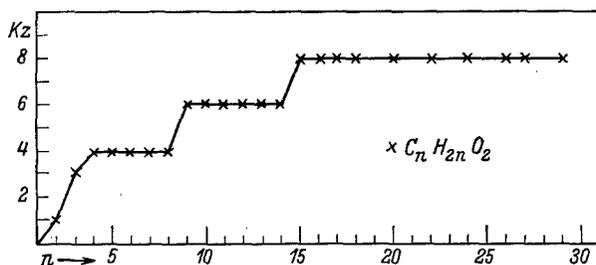


Fig. 3. Zusammenhang zwischen der Anzahl der C-Atome in der Fettsäurekette und der Koordinationszahl in den entsprechenden Choleinsäuren nach H. RHEINBOLDT.

Schwierigkeit. Betrachten wir das Diagramm in Fig. 3, wo nach RHEINBOLDT¹⁵ die Koordinationszahl gegen die der Länge der Fettsäureketten etwa proportionale Anzahl der Ketten C-Atome

¹⁴ Nach Berechnungen, die M. E. LEMBART (Z. physik. Chem. 104 (1923) 101 im Zusammenhang mit Untersuchungen über anorganische Hydrate durchgeführt hatte.

¹⁵ Die Figur ist mit einer kleinen Abänderung der Arbeit in Liebigs Ann. Chem. 451 (1926) 256 entnommen. Aus dem experimentellen Teil dieser

aufgetragen ist, so sehen wir, daß die Koordinationszahl von Palmitinsäure ab auf 8 stehen bleibt und nicht mehr weiter ansteigt.

Ohne auf modellmäßige Überlegungen zunächst einzugehen, zeigt das Verhalten der Fettsäuren bis Palmitinsäure nach Fig. 3, daß der Abstand zweier solcher Punkte hoher Feldstärke etwa der Vergrößerung der Länge bei Zuwachs um 5—6 C-Atome entsprechen muß. Der nächste Sprung sollte dann spätestens bei C_{21} erfolgen, im Gegensatz zu den Feststellungen von RHEINBOLDT.

Wir haben in diesem Stehenbleiben der Koordinationszahl einen schwerwiegenden Widerspruch mit dem oben entwickelten Bild der kettenförmigen Aneinanderreihung zu erblicken.

Aus diesem Grund sei von einer Wiedergabe der röntgenographischen Strukturbestimmung vorläufig abgesehen und nur ein Ergebnis kurz angedeutet: Ordnet man die Desoxycholsäuremoleküle in der rhombischen Elementarzelle (sie besitzt im Mittel die Dimensionen $a=25\cdot8$, $b=13\cdot5$, $c=7\cdot22$) derart an, daß Übereinstimmung mit der Raumgruppe V^3 ¹⁶ und in erster Näherung mit den gefundenen Interferenzintensitäten besteht, so zeigt diese Struktur parallel zur c -Achse Kanäle, in welchen die Fettsäuremoleküle untergebracht werden können. Längs dieser Kanäle sind die Desoxycholsäuremoleküle paarweise angeordnet. Der Abstand zweier Punkte hoher Feldstärke (entsprechend a in Fig. 2) ist dann gleich der c -Achse, also $7\cdot22$ Å. Bringt man nun in diesen Kanälen die Fettsäureketten in der oben beschriebenen Weise unter, so versteht man sehr gut das Zustandekommen einer starken Bindung an den Punkten hoher Feldstärke, denn die Desoxycholsäuremoleküle kehren den Kanälen eine OH-Gruppe zu. Ferner werden tatsächlich die Koordinationszahlen bis zu C_{20} unter Verwendung von Kettenlängen richtig wiedergegeben, die unter Zugrundelegung der bekannten Zick-Zack-Struktur resultieren.

Wir legen für die Länge einer Fettsäurekette die Formel zugrunde:

$$L = [(n-1)1\cdot25 + 1\cdot2 + 3\cdot6 \pm 0\cdot3] \text{ Å}$$

Arbeit (Seite 268), sowie aus einer späteren Arbeit [Liebigs Ann. Chem. 473 (1929) 250] geht nämlich hervor, daß schon bei 15 Kettenkohlenstoffatomen der Sprung auf die Koordinationszahl 8 erfolgt, während nach der Originalfigur erst Palmitinsäure diese Koordinationszahl haben sollte. Da es sich offenbar um ein Versehen in der Zeichnung handelt, haben wir die Abänderung gemäß den Angaben im experimentellen Teil der Arbeit vorgenommen.

¹⁶ Mittlg. II.

n ist die Anzahl der C-Atome, $(n-1) 1.25 \text{ \AA}$ demgemäß die Längenerstreckung der Kohlenstoffkette unter Annahme normaler C-C-Abstände von 1.55 \AA und der Tetraederwinkel von 108° für die Valenzen in der Kette; 1.2 \AA ist der Längenzuwachs durch die Carbonyl- bzw. Hydroxylgruppe und $(3.6 \pm 0.3) \text{ \AA}$ soll dem Abstand zweier Kettenenden entsprechen (von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der endständigen Atome gerechnet), der pro Kette natürlich nur einmal zu nehmen ist.

Da an der Bildung eines Knotenpunktes zwei Desoxycholsäuremoleküle beteiligt sind, ist die Anzahl der auf eine Fettsäurekette entfallenden Knotenpunkte gleich der halben Koordinationszahl $\frac{k}{2}$. Der Abstand zweier Knotenpunkte ist c ; also muß die Länge einer Fettsäurekette gemäß Fig. 2 kleiner als $c \cdot \frac{k}{2}$, jedoch größer als $c \left(\frac{k}{2} - 1 \right)$ sein. Die Tabelle 1 zeigt (Vergleich der letzten Spalte mit den beiden vorhergehenden), daß dies tatsächlich bis C_{20} zutrifft¹⁷.

Tabelle 1.

n	$K \text{ exp.}$	$c \cdot \frac{k}{2}$	$c \left(\frac{k}{2} - 1 \right)$	$L = (n-1) 1.25 + 1.2 + 3.6 \pm 0.3$
* 4	4	14.44	7.22	8.25 - 8.85
* 8	4	14.44	7.22	13.25 - 13.85
9	6	21.66	14.44	14.50 - 15.10
14	6	21.66	14.44	20.75 - 21.35
15	8	28.88	21.66	22.00 - 22.60
* 16	8	28.88	21.66	23.25 - 23.85
* 18	8	28.88	21.66	25.75 - 26.35
20	8	28.88	21.66	28.25 - 28.85
* 22	8	28.88	21.66	30.75 - 31.35
* 26	8	28.88	21.66	35.75 - 36.35

Die röntgenographisch untersuchten Fälle wurden mit * bezeichnet. Wir dürfen aber sicher sein, daß auch die anderen, dazwischen liegenden Fettsäuren bis Zerotinsäure identische Dia-

¹⁷ Das Herausfallen der Azeto-Choleinsäure brauchte vorderhand nicht diskutiert zu werden, da sie (Mittlg. I) eine von den anderen Choleinsäuren abweichende Kristallstruktur besitzt. Eine gewisse Schwierigkeit macht auch die Propionsäure, die sich aber einigermaßen beheben läßt, wenn man Doppelmoleküle annimmt. Dies ist bei der bekannten Tendenz der niederen Fettsäuren zur Bildung von Doppelmolekülen nicht unplausibel. Beide Säuren wurden in die Tabelle nicht aufgenommen.

gramme ergeben, so daß die Ausdehnung der Gegenüberstellung auch auf diese Verbindungen sinnvoll ist. In die Tabelle wurden vor allem jene Säuren aufgenommen, bei welchen ein Sprung erfolgt.

Das Modell erklärt also nicht nur *qualitativ* das sprunghafte Ansteigen der Koordinationszahl, sondern gibt auch *quantitativ* dafür Rechenschaft, daß z. B. Laurinsäure die Koordinationszahl 6, Palmitinsäure die Koordinationszahl 8 hat usw. Umso merkwürdiger ist daher die bei den ganz hohen Fettsäuren auftretende Unstimmigkeit, in den gemäß Tabelle 1 die Fettsäureketten zu lang werden, d. h. die Koordinationszahlen zu niedrig sind.

Die Schwierigkeit bleibt bei Verlegung der Fettsäureketten in jede beliebige andere Richtung des Kristalls bestehen, sofern wir nur von der kettenförmigen Aneinanderreihung in einem Kanal ausgehen. Von allen Möglichkeiten ist der beschriebene Verlauf parallel zur *c*-Achse aus Gründen der Raumerfüllung und im Hinblick auf die Interferenzintensitäten am wahrscheinlichsten.

4. Schlußwort.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Situation zu schildern versucht, die sich beim Vergleich der chemischen und röntgenographischen Resultate ergibt. Es ist im Moment nicht abzusehen, von welcher Seite eine schließliche Klärung kommen wird. Jedenfalls hat das weitere Versuchsprogramm in einer Überprüfung der chemischen und einer Erweiterung der röntgenographischen Befunde zu bestehen.

Obwohl die äußerst sorgfältig durchgeführten Versuche RHEINBOLDTS durchaus zuverlässig erscheinen, wird man doch die Frage diskutieren müssen, ob nicht vielleicht bei der Ausfällung der Desoxycholsäure doch ein Teil in der Alkoholphase zurückbleibt¹⁸ und so die Analysenergebnisse fälscht.

In röntgenographischer Hinsicht wird man zunächst versuchen, die Fettsäureketten durch Einführung von Halogenatomen für den Röntgenstrahl besser sichtbar zu machen. Im weiteren Verlaufe werden dann vergleichende Untersuchungen mit anderen Molekülverbindungen der Desoxycholsäure durchzuführen sein.

Herrn Prof. Dr. H. MARK sind wir für die Förderung der Arbeit und sein stetes Interesse zu größtem Dank verpflichtet.

¹⁸ RHEINBOLDT (l. c.) geht in Anlehnung an WIELAND und SORGE (l. c.) so vor, daß er die Choleinsäure in Alkohol löst, die Desoxycholsäure durch Xylol ausfällt und nun die zurückbleibende Fettsäure durch Titration bestimmt.