

War nun hinsichtlich dieser Entscheidung, welche ich vorzugsweise im Auge hatte, mein Resultat nicht verschieden von demjenigen, welches Nencki und Ziegler erhielten, so besteht eine auffallende Verschiedenheit darin, dass in meinem Falle der nach Cymolfütterung gelassene Hundeharn die Glycocollverbindung der Cuminsäure, in dem von jenen Chemikern untersuchten aber die Cuminsäure selbst enthielt.

Das letztere Ergebniss konnte im Voraus als das wahrscheinlichere gelten, nachdem sowohl Hofmann¹⁾ wie Kraut²⁾ gefunden hatten, dass nach Genuss fertiger Cuminsäure diese unverändert durch den Harn ausgeschieden werde. Jene Abweichung giebt indess einen neuen Beweis dafür, dass eine und dieselbe aromatische Säure je nach Umständen bald als Glycocollverbindung, bald unverbunden im Harn auftreten kann.

Nencki und Ziegler heben ausdrücklich hervor, dass es ihnen trotz aller Sorgfalt nicht gelungen sei, neben der Cuminsäure eine stickstoffhaltige Säure nachzuweisen.

Ich hatte umgekehrt zu versuchen, die etwaige Anwesenheit kleiner Mengen Cuminsäure neben der Cuminursäure zu constatiren, und dieser Versuch hatte allerdings ein positives Resultat.

Bei dem Umkrystallisiren nämlich des aus der rohen Cuminursäure dargestellten Calciumsalzes erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen eine krystallinische Masse, in welcher augenscheinlich dem cuminursäuren Salz ein anderes, leichter lösliches beigemengt war. Nachdem durch nochmaliges Krystallisiren das erstere möglichst entfernt war, wurde die Mutterlauge mit Salzsäure schwach angesäuert und im Dampfstrom destillirt. Aus dem Destillat liess sich dann eine geringe Menge einer ohne weitere Reinigung bei 114° schmelzenden Säure gewinnen, die alle Eigenschaften der Cuminsäure zeigte.

Da ein Parallelversuch die Gewissheit gab, dass die Cuminursäure sich bei solcher Destillation durchaus nicht zersetze, so war damit erwiesen, dass neben der Cuminursäure eine allerdings fast verschwindend kleine Menge Cuminsäure in dem Harn vorhanden war.

380. P. Latschinoff: Ueber ein bemerkenswerthes Oxydationsprodukt der Cholsäure.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Oxydationsmittel diente mir Kaliumpermanganat oder Salpetersäure. Ich habe mehrere Oxydationsprodukte erhalten, wobei es mir jedoch bisher nicht gelungen ist der Cholesterinsäure von Tappeiner³⁾, $C_{12}H_{16}O_7$, habhaft zu werden. Ebenso war ich nicht im Stande,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 342.

²⁾ Ebendasselbst 98, 860.

³⁾ Ebendasselbst 194, 216.

aus reiner Cholsäure (zur Darstellung derselben diente das Bariumsalz, welches durch Auflösen in Weingeist und Krystallisation gereinigt wurde) feste, fette Säuren ¹⁾ zu erhalten. Ich habe mich auch überzeugt, dass diese letzteren, wenn sie der Cholsäure beigemengt sind (wie dies auch in der Galle wirklich statthat), von derselben so hartnäckig zurückgehalten werden, dass es unmöglich ist, sie weder durch Krystallisiren aus Alkohol, noch Auswaschen mit Aether zu entfernen. Eine solche unreine Cholsäure lieferte selbstverständlich auch mir unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat feste, fette Säuren; auf diese Weise habe ich ein Säuregemisch in Krystallen erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 59° liegend gefunden wurde und dessen Verbrennungsversuch folgende Daten geliefert hat: 0.2326 g der Substanz gaben 0.267 g H₂O und 0.6432 g CO₂; oder 12.75 pCt. H und 75.41 pCt. C. Tappeiner erhielt bei der Analyse eines ähnlichen Gemisches 75.2 pCt. C und 12.6 pCt. H (das Mittel aus 2 Versuchen) und fand den Schmelzpunkt bei 53—55° ²⁾ liegend. Reine Cholsäure hat mir hingegen kein einziges Mal aus 15 Versuchen auch nur Spuren von festen, fetten Säuren geliefert. Da Tappeiner stets mit reiner Cholsäure operirte „zu den Oxydationen wurde immer nur vollkommen reine, krystallisirte Cholsäure verwendet“ ³⁾, so erscheinen mir die von ihm erhaltenen und den meinigen widersprechenden Resultate vollkommen unerklärlich und zwar um so mehr, da es schwer ist, die Entstehung der festen, fetten Säuren bei der Oxydation der Cholsäure a priori zu erwarten, weil sie viel sauerstoffärmer als diese letztere sind.

In dieser Abhandlung werde ich nur die sogenannte Choloidinsäure besprechen und lasse die übrigen Oxydationsprodukte vorläufig bei Seite. Diese Säure wurde unter dem Einflusse von Salpetersäure von Theyer und Schlosser ⁴⁾ aus der Galle, von Redtenbacher ⁵⁾ aus Choloidinsäure und von Tappeiner ⁶⁾ aus der Cholansäure erhalten. Wie die Säure selbst, so sind auch ihre Salze sehr unvollständig studirt worden, und die von Redtenbacher vorgeschlagene Formel C₁₆H₂₄O₇ bedurfte einer Bestätigung. Ich habe eine ausführlichere und genauere Untersuchung ausgeführt und bin dabei zu einem wichtigen, mit den Schlussfolgerungen der anderen Forscher nicht übereinstimmenden Schlusse gelangt. Ich habe nämlich gefunden, dass diese Säure mit der Campfersäure isomer und von allen bisher bekannten Isomeren derselben verschieden ist, weshalb ich sie als Cholecamphersäure bezeichnen will.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227.

²⁾ Ebendasselbst 228.

³⁾ Ebendasselbst 213.

⁴⁾ Ebendasselbst 50, 243.

⁵⁾ Ebendasselbst 57, 145.

⁶⁾ Ebendasselbst 194, 239.

Cholecamphersäure habe ich aus unreiner Cholsäure mittelst Salpetersäure erhalten, obgleich sie zweifelsohne auch unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat entsteht. Die Salpetersäure (spec. Gew. 1.37) wurde in kleinen Portionen unter Erwärmen so lange zu der Cholsäure hinzugesetzt, als noch eine von Entwicklung braunrother Dämpfe begleitete Reaction stattfand. Nach Beendigung der Reaction wurde eine durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Lösung erhalten, welche bis zum Sieden erhitzt und alsdann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurde. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser setzte sich eine dehnbare, harzartige Masse ab, welche nach dem Auswaschen nach und nach fest und spröde wurde. Die erstarrte Masse löste ich in Ammoniak auf und setzte zu der siedenden Lösung Bariumhydroxyd im Ueberschusse hinzu. Nach Entfernung des entstandenen Niederschlages blieb eine Lösung zurück, welche die gesammte Cholecamphersäure in der Form des löslichen Bariumsalzes enthielt. Diese Lösung wurde mit Ammoniumcarbonat versetzt, von dem niedergeschlagenen kohlensauren Barium abfiltrirt, concentrirt und mit Salpetersäure angesäuert. Auf diese Weise erhielt ich einen stark gefärbten, schlammigen Niederschlag, welcher in Gegenwart von Wasser mit Aether behandelt wurde. Dabei wurde ein Theil des Niederschlages vom Wasser, ein anderer vom Aether aufgenommen, die Hauptmasse jedoch, welche stark gefärbte, unreine Cholecamphersäure vorstellte, blieb ungelöst zurück. Nach 8—9 Krystallisationen aus schwachem Weingeist blieb die Säure, wenn auch weit schwächer, noch immer gefärbt, und wurde in diesem Zustande analysirt:

0.1983 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1457 g H_2O und 0.432 g CO_2

	Theyer u. Schlosser (Mittel)	Redtenbacher (Mittel)	Tappeiner (Mittel)	Latschinoff	die Formel $C_{16}H_{24}O_7$
C	58.83 pCt.	58.18 pCt.	58.69 pCt.	59.40 pCt.	58.54 pCt.
H	7.76 -	7.47 -	7.54 -	8.16 -	7.31 -

Da meine Zahlen von denjenigen der anderen Forscher merklich abwichen, so setzte ich voraus, dass die Ursache dieser Abweichung in der Unreinheit meines Präparats zu suchen sei. Deshalb löste ich die Säure, in der Absicht sie zu reinigen, in kochender, schwacher Essigsäure (20—25 pCt.) auf. Nach dem Abkühlen der Lösung setzten sich vollkommen einartige, weisse Krystalle ab. Ebenso rein lässt sich die Säure mittelst der gewöhnlichen Mittel, d. h. mittelst Thierkohle oder der Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, gewinnen. Die Analysen der auf diesem Wege gereinigten Säure haben mir folgende Resultate ergeben:

I. 0.212 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1563 g H_2O und 0.4658 g CO_2 .

II. 0.212 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.154 g H₂O und 0.4638 g CO₂.

III. 0.133 g der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0.1004 g H₂O und 0.2928 g CO₂.

	Gefunden			Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₄
C	59.91	59.90	60.07 pCt.	60.00 pCt.
H	8.16	8.10	8.34	8.00 - .

Auf diese Weise entspricht die absolut reine Säure der Formel C₁₀H₁₆O₄. Die Untersuchung der Salze bestätigt vollkommen ihre Richtigkeit und zeigte ausserdem, dass die in Rede stehende Säure zweibasisch ist.

Die Cholecamphersäure ist schwer in Wasser und Aether löslich. Von kochendem Wasser wird sie bedeutend leichter aufgenommen, als von kaltem. Beim Abkühlen der kochend gesättigten Lösung scheidet sich die Säure in so feinen Nadeln oder Härchen aus, dass die gesammte Lösung zuweilen, ähnlich der Kieselsäure, wie eine Gallerte erstarrt und das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass etwas herausfliesst. Am besten ist die Säure in Weingeist löslich und zwar sonderbarer Weise leichter im wasserhaltigen, als im absoluten. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich auch Aceton und Essigsäure. Beim Abkühlen der kochend gesättigten, weingeistigen (25—30 pCt.) Lösung scheidet sich die Säure in grösseren und besser ausgebildeten Krystallen aus, als aus der wässerigen Lösung. Die Krystalle bestehen aus flachen Nadeln, welche gewöhnlich zu Kugeln oder Körnern gruppiert erscheinen. Bei langsamer Verdunstung können messbare Krystalle erhalten werden. Auf die Zunge gelegt, erscheint die Säure im Anfange geschmacklos, alsdann aber schmeckt sie bitter, sauer und zieht den Mund etwas zusammen. Beim Erwärmen auf 130° erleidet die Säure einen Wasserverlust. Derselbe wurde als Mittel aus 9 Bestimmungen (Maximum = 3.97 pCt.; Minimum = 2.27 pCt.) gleich 2.90 pCt. gefunden und entspricht der Formel C₁₀H₁₆O₄ + $\frac{1}{2}$ H₂O, welche 2.91 pCt. H₂O enthält. Die Formel C₁₀H₁₆O₄ + $\frac{1}{2}$ H₂O verlangt 4.30 pCt. Es ist auch möglich, dass die Säure die Lösungsmittel, d. h. Alkohol oder Essigsäure, zum Theil zurückhält und dieselbe beim Erwärmen abgibt. Die Cholidansäure erleidet nach Redtenbacher bei 100° keinen Gewichtsverlust und beim Erhitzen bis 270° in der Capillarröhre keinerlei Veränderung. Gegen diese Temperatur beginnt sie braun zu werden, schmilzt aber nicht. Weiter bis auf 300° erhitzt, schwärzt sie sich mehr und mehr und lässt, unter Abscheidung eines unbekannten, flüchtigen Produkts, ein schwarzes, unschmelzbares Gerippe zurück. Ebenso beständig erscheint sie gegenüber concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure; in diesen beiden Säuren löst sie sich bei schwachem Erwärmen auf und wird durch Wasser unverändert aus den Lösungen ausgefällt. Sie dreht die Polarisations-

ebene nach rechts, ich habe aber genaue Bestimmungen des Rotationsvermögens nicht ausgeführt. Die in Rede stehende Säure bildet leicht Salze, unter denen diejenigen der leichten Metalle in Wasser gut, diejenigen der schweren schlecht löslich sind. In Weingeist sind fast alle Salze unlöslich. Einige von ihnen sind krystallinisch, fast alle enthalten Krystallwasser und haben überhaupt einige Aehnlichkeit mit den Salzen der gewöhnlichen Camphersäure.

Das Ammoniaksalz wird leicht von Wasser und Alkohol aufgenommen. Aus der weingeistigen Lösung scheidet der Aether das Salz in der Form eines faserartigen Niederschlages aus. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade geht alles, oder beinahe alles Ammoniak fort.

Das Natriumsalz ist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich. Weingeistige Natronlauge bringt in der alkoholischen Lösung der Säure sofort einen gallertartigen Niederschlag hervor. Der Alkohol muss jedoch concentrirt, fast absolut sein.

Das neutrale Kaliumsalz ist leicht in Wasser löslich; beim Eindampfen krystallisirt es nicht, sondern erstarrt zu einer dehnbaren Masse. Durch absoluten Alkohol wird sie aus der concentrirten Lösung in der Form einer Salbe ausgefällt. In Anbetracht dieser Eigenschaften wurde der Kaliumgehalt dieses Salzes mittelst der Titration bestimmt:

I. 0.3077 g der bei 130° getrockneten Säure verbrauchten 9 ccm Kalilösung oder 0.1196 g K.

II. 0.2208 g der bei 130° getrockneten Säure verbrauchten 6.0 ccm Kalilösung oder 0.0851 g K.

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}K_2O_4$
K	28.19 28.01 pCt.	28.25 pCt.

Das saure Kaliumsalz wurde in der Weise bereitet, dass man die Lösung der Säure in zwei Hälften theilte, von denen die eine mit Kaliumhydroxyd gesättigt und alsdann mit der anderen vereinigt wurde. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt, obwohl schwer, beim Verdunsten an der Luft. Absoluter Alkohol scheidet das Salz aus der Lösung aus, jedoch schwer; viel leichter wird das Salz durch Aceton niedergeschlagen. Dabei ist jedes Erwärmen zu vermeiden, denn sonst sintern die Krystalle, welche äusserst feine, zu Sternchen vereinigte Nadeln darstellen, zusammen und verwandeln sich in eine dehnbare Salbe. I. 0.2413 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.101 Pt (nach Mohr's Methode: Kaliumchloroplatinat wurde mit Natriumoxalat geschmolzen), was 16.45 pCt. K entspricht. Die Formel $C_{10}H_{15}KO_4$ verlangt 16.38 pCt. K. II. 0.2667 g des Salzes verloren beim Trocknen bei 130° 0.025 g oder 9.37 pCt. Das Salz enthält Krystallisationswasser und zwar nicht weniger als 2 Moleküle; der gefundene Gewichtsverlust fiel zu

klein aus, weil das Salz vor dem Erhitzen im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt worden war. Die Formel $C_{10}H_{15}KO_4 + H_2O$ enthält 7.03 pCt. H_2O , während die Formel $C_{10}H_{15}KO_4 + 2H_2O$ 13.14 pCt. H_2O verlangt.

Bariumsalz. Kocht man die wässrige Säurelösung mit frisch gefälltem Bariumcarbonat, so entsteht ein in heissem und in kaltem Wasser äusserst leicht lösliches Salz, welches durch Weingeist in der Form eines voluminösen, nicht krystallinischen, schlecht filtrirbaren Niederschlags ausgefällt wird. 0.3236 g des bei 130° getrockneten Niederschlags gaben 0.172 g $BaCO_3$ oder 36.96 pCt. Ba. Die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4$ verlangt 40.89 pCt. Ba. Es ist einleuchtend, dass die Säure schwer durch Bariumcarbonat gesättigt wird und auf diesem Wege kein vollkommen neutrales Salz liefert. Um letzteres darzustellen, nahm ich meine Zuflucht zur Titration.

I. 0.1558 g der bei 130° getrockneten Säure haben 8.05 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.1063 g Ba verbraucht.

II. 0.2546 g der bei 130° getrockneten Säure haben 13 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.172 g Ba verbraucht.

III. 0.3124 g der bei 130° getrockneten Säure haben 15.7 ccm der Bariumhydroxydlösung oder 0.2072 g Ba verbraucht.

Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{14}BaO_4$
Ba	40.79	40.65	40.89 pCt.

Merkwürdiger Weise krystallisirt das auf diese Weise dargestellte neutrale Salz, wie beim Verdunsten der Lösung an der Luft, so auch beim Hinzusetzen von Weingeist. Ueberhaupt lässt sich von allen Salzen der Cholecamphersäure das Bariumsalz am leichtesten rein und in Krystallen darstellen. Um dieses zu erhalten, braucht man nur zu der neutralen, wässrigen Lösung so lange Alkohol in kleinen Portionen und unter Umrühren hinzusetzen, bis das ursprüngliche Volum der Lösung sich verdoppelt. Unter diesen Bedingungen wird fast alles Salz in Krystallen ausgefällt und in der Lösung bleibt nur äusserst wenig zurück. Unter dem Mikroskop stellt der Niederschlag einartige, krystallinische, zu Bündeln vereinigte Nadeln (sechseckige Prismen) dar.

I. 0.4203 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.2453 g $BaCO_3$ ergeben.

II. 0.276 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.161 g $BaCO_3$ ergeben.

III. 0.1901 g des bei 130° getrockneten Salzes haben 0.0795 g H_2O und 0.242 g CO_2 ergeben.

Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{14}BaO_4$
C	—	—	34.71 pCt.	35.81 pCt.
H	—	—	4.62 -	4.18 -
Ba	40.59	40.57	— -	40.89 -

Das Salz enthält Krystallisationswasser. Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen auf 130° 18.71 pCt. H_2O (Mittel aus 3 Bestimmungen). Die Formel $C_{10}H_{14}BaO_4 + 4 \text{ aq.}$ verlangt 17.69 pCt. H_2O ; $C_{10}H_{14}BaO_4 + 4\frac{1}{2} \text{ aq.}$ 19.44 pCt. und $C_{10}H_{14}BaO_4 + 5 \text{ aq.}$ — 21.17 pCt. Da das Salz beim Stehen über Schwefelsäure leicht einen Theil des Krystallisationswassers und zwar 3 Moleküle verliert, so wird wohl die Voraussetzung, das Salz enthalte $4\frac{1}{2}$ oder gar 5 Moleküle Wasser, der Wahrheit am nächsten stehen. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass das Bariumsalz der gewöhnlichen Camphersäure aus Wasser mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen und aus einer mit Alkohol versetzten Lösung mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen krystallisirt.

Das Calciumsalz, dargestellt durch Titration der Säure mit Kalkwasser, ist in kaltem Wasser sehr löslich; die Lösung trübt sich aber schwach beim Erhitzen. Beim Eindampfen krystallisirt das Salz nicht und erstarrt zu einer gummiartigen Masse. Durch Alkohol wird ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag ausgefällt, welcher noch schwerer vom Weingeist aufgenommen wird, als das Bariumsalz. Beim Trocknen an der Luft wird der Niederschlag halb durchsichtig, hornartig. 0.225 g des bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.1254 $CaSO_4$ oder 16.40 pCt. Ca. Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4$ verlangt 16.80 pCt. Ca. Das Salz ist wasserhaltig und verliert beim Trocknen 10.53 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}CaO_4 + 1 \text{ aq.}$ enthält 7.03 pCt. H_2O , $C_{10}H_{14}CaO_4 + 2 \text{ aq.}$ 13.14 pCt. H_2O . Das Salz ist wahrscheinlich nach der letzten Formel zusammengesetzt.

Das Magnesiumsalz wird durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Magnesiumhydroxyd erhalten. Das trockene Salz zerfließt an der Luft. Durch Alkohol wird es schwerer als die vorhergehenden Salze, scheinbar in Krystallen, ausgefällt. Die Darstellung des Kalium- und Magnesiumdoppelsalzes misslang.

Das Kupfersalz wird durch doppelte Zersetzung als ein feiner, blaugrüner Niederschlag, welcher schwer in Wasser löslich ist, erhalten. Der Kupfergehalt desselben ist je nach den Ausfällungsbedingungen verschieden.

I. 0.266 g des durch Einwirkung des neutralen Kaliumsalzes auf überschüssiges Kupfersulfat dargestellten und bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.099 CuO , oder 29.72 pCt. Cu.

II. 0.235 g des Niederschlages, welcher durch Auflösen des vorhergehenden in Ammoniak und durch Kochen der Lösung, um das Ammoniak zu entfernen, dargestellt und bei 130° getrocknet war, gaben 0.1012 CuO oder 34.38 pCt. Cu.

III. 0.2444 g des Niederschlages, welcher durch Zusammenbringen weingeistiger Lösungen der Säure und des Kupfervitriols erhalten und bei 130° getrocknet war, gaben 0.067 g CuO oder 21.90 pCt. Cu. In dem letzteren Niederschlage wurden unter dem Mikroskop stellen-

weise Krystalle beobachtet. Beim Trocknen verlor derselbe 21.32 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}CuO_4$ verlangt 24.25 pCt. Cu.

Folglich ist mir die Darstellung des reinen, neutralen Salzes, welches aller Wahrscheinlichkeit nach krystallinisch ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}CuO_4 + 4 aq.$ (diese Formel verlangt 23.84 pCt. H_2O) hat, nicht gelungen.

Das in derselben Weise wie das vorhergehende Salz gewonnene Bleisalz ist ein nicht krystallinischer, faserartiger Niederschlag.

I. 0.3149 g des aus dem Kaliumsalz und Bleizucker erhaltenen und bei 130° getrockneten Niederschlages gaben 0.1746 g PbO oder 51.47 pCt. Pb.

II. 0.391 g des Niederschlages, welcher durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der Säure und des Bleizuckers gewonnen und bei 130° getrocknet war, gaben 0.181 g PbO oder 48.27 pCt. Pb. Die Formel $C_{10}H_{14}PbO_4$ verlangt 51.11 pCt. Pb. Das Salz enthält Krystallisationswasser, denn es verliert beim Trocknen 11.15 pCt. H_2O . Die Formel $C_{10}H_{14}PbO_4 + 3 aq.$ verlangt 11.54 pCt. H_2O .

Das Silbersalz wird wie die vorhergehenden bereitet und ist ein weisser, faserartiger Niederschlag, welcher nicht vollkommen neutrales Salz vorstellt.

I. 0.2974 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.1458 g Ag.

II. 0.2223 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.1117 g Ag.

III. 0.3116 g des bei 120° getrockneten Niederschlages gaben 0.0996 g H_2O und 0.3408 g CO_2 .

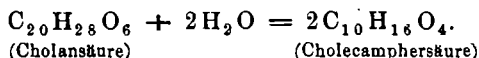
Bei 120° wird das Salz kaum etwas schwarz und erleidet einen sehr geringen Gewichtsverlust, woraus geschlossen werden kann, dass es wahrscheinlich wasserfrei ist. Dieses Salz hatten ohne Zweifel auch Theyer und Schlosser in Händen gehabt, was aus der Vergleichung der analytischen Belege zu ersehen ist:

	Gefunden			Theyer u. Schlosser	Berechnet für $C_{10}H_{14}Ag_2O_4$
C	—	—	29.81	29.59 pCt.	29.98 pCt.
H	—	—	3.54	3.55 -	3.38 -
Ag	49.02	50.25	—	49.02 -	52.17 -

Von den drei letzten Säuren ist am leichtesten löslich das Silbersalz, alsdann das Kupfer- und endlich am schwersten das Bleisalz.

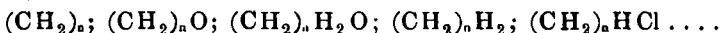
Beinahe alle angeführten analytischen Resultate könnten auch in einer anderen Weise ausgedrückt werden, wenn man annehmen würde, dass die Säure dreibasisch ist und die Formel $C_{15}H_{24}O_6$ hat, welche denselben Procentgehalt wie die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ aufweist. Der Metallgehalt in den neutralen Salzen $C_{10}H_{14}M_2O_4$ und $C_{15}H_{21}M_3O_6$ ist gleichfalls derselbe. Aber die Unfähigkeit

ein, zwei und drei Metallsalze zu liefern, ebenso wie die Existenz des sauren Kaliumsalzes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}KO_4$, nicht aber $C_{15}H_{23}KO_6$ oder $C_{15}H_{22}K_2O_6$, veranlassen mich, die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ zu wählen. Nicht uninteressant ist die Beziehung der Cholecamphersäure zur Cholansäure, aus welcher Tappeiner Choloidansäure erhalten hat:

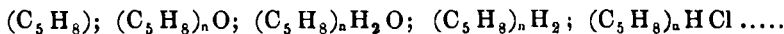


Hieraus scheint hervorzugehen, dass Cholansäure ein Anhydrid der Cholecamphersäure ist. Diese Vermuthung bedarf selbstverständlich einer thatsächlichen Bestätigung, und ich beabsichtige, die verschiedenen Reactionen und Umwandlungen der Cholecamphersäure und ihrer Derivate einem ausführlichen Studium zu unterwerfen, sobald ich über eine genügende Menge Säure zu verfügen im Stande sein werde. —

Bereits vor drei Jahren (diese Berichte X, 413) habe ich die Meinung ausgesprochen, dass ausser der gewöhnlichen, homologen Reihe, deren Glieder man sich als condensirtes Methylen und dessen Sauerstoff-, Wasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Hydratderivate u. s. f. vorstellen kann, d. h.

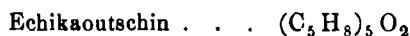


auch andere homologe Reihen existiren können, welche von der gewöhnlichen sich nur durch den Kern unterscheiden werden. Als auf eine wahrscheinliche habe ich damals auf die Reihe hingewiesen, welche als Kern die Gruppe C_5H_8 (Valerylen?) haben würde und folgende Glieder liefern müsste:



Zu dieser Reihe gehören vor Allem die verschiedenen Terpene, Campher und ihre Derivate, weshalb ich schon damals den Vorschlag machte dieselbe als camphohomologe zu bezeichnen. Die Gründe, welche mich zu diesen Speculationen leiteten, waren nicht besonders stark. Es waren vor Allem die Unmöglichkeit oder Schwierigkeit gewöhnliche Homologe des Terpens oder des Camphers darzustellen, und umgekehrt die Leichtigkeit, mit der Camphohomologe, d. h. condensirte Terpene und ihre Derivate entstehen; alsdann eine gewisse Eigenthümlichkeit des chemischen Charakters und des Verhaltens der dieser Gruppe angehörenden Verbindungen, und endlich eine gewisse, freilich äusserst zweifelhafte Gesetzmässigkeit in den Siedepunkten der Camphohomologen. Der Hauptzweck, den ich verfolgte, bestand in der Absicht, einen Zusammenhang zwischen zahlreichen Verbindungen, besonders denen, welche in den Pflanzen vorkommen, aufzufinden und denselben eine passende Stellung in der Reihe der organischen Verbindungen zu ertheilen.

Dass ein Bedürfnis hiernach fühlbar war, ist z. B. aus der Abhandlung von Jobst und Hesse¹⁾, in welcher die Autoren die Zusammensetzung der aus der Ditarinde gewonnenen und augenscheinlich einander verwandten Verbindungen in der folgenden Weise ausdrücken, zu ersehen:



Mir blieb nur eine Verallgemeinerung zu machen und derselben eine möglichst grosse Zahl von Verbindungen zu unterziehen, d. h. die Existenz der camphohomologen Reihe anzunehmen, übrig. In derselben Weise wie Echicerin lässt sich auch das isomere Cynanchocerin (aus Butlerow's Cynanchol) und der Campher aus der *Cubeba* (Hesse) ausdrücken. Der Campher aus *Ledum palustre* (Trapp) entspricht der Formel $(C_5H_8)_5H_2O$; dieselbe Formel hat das isomere Amyrin (Buri); das dem Amyrin verwandte Icazin (Flückiger) lässt sich durch die Formel $(C_5H_8)_9H_2O$ ausdrücken. Betulin entspricht nach den letzten Analysen Franchimont's (aus dem Biaccat) der Formel $(C_5H_8)_7O_2, H_2O$ u. s. w.

Von den Verbindungen, welche in diese Reihe eingereiht werden könnten, interessiren mich am meisten Cholesterin und Cholsäure. Nach den Untersuchungen des Hrn. Walitzky (diese Berichte IX, 1310) erschien mir die Aehnlichkeit des Cholesterins mit dem sogenannten Hydrate des Terpens über jeden Zweifel erhoben, weshalb ich statt der allgemein gebräuchlichen Formel $C_{26}H_{44}O$ die folgende, $(C_5H_8)_5H_2O$, vorschlug. Diese letztere Formel $C_{25}H_{42}O$ ist bereits von Berthelot vorgeschlagen worden, und vor Kurzem erklärte sich auch Hesse²⁾, gestützt auf die von ihm ausgeführten Analysen und Untersuchungen des Rotationsvermögens des Cholesterins, zu Gunsten derselben. In derselben Weise sah ich mich genöthigt für die Cholsäure, welche in einer gewissen verwandtschaftlichen Beziehung zum Cholesterin steht, statt der allgemein gebräuchlichen Strecker'schen Formel $C_{24}H_{40}O_5$, die Mulder'sche $(C_{25}H_{40}O_5)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $[(C_5H_8)_5O_5] + \frac{1}{2}H_2O$, welche den Vorzug hat, dass sie den Zusammenhang der Cholsäure mit Cholesterin deutlich darstellt, zu wählen³⁾. In der Absicht, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, entschloss ich mich, ein Studium der Oxydationsprodukte wie des Cholesterins so auch der Cholsäure in der Hoffnung zu unternehmen, dass bei einer tiefgreifenden Oxydation dieselben Produkte oder denen ähnliche, welche die einfacheren Terpene, z. B. der Campher giebt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 49.

²⁾ Ebendasselbst 192, 178.

³⁾ Es ist zu bemerken, dass der Hyocholsäure, d. h. der Cholsäure aus Schweinegalle, auch Strecker die Formel $C_{25}H_{40}O_4 = (C_5H_8)_5O_4$ giebt.

entstehen würden. Von diesem Standpunkte aus halte ich die Bildung der Cholecamphersäure bei der Oxydation der Cholsäure für einen sehr bemerkenswerthen und zu Gunsten der von mir geäußerten Ansichten sprechenden Umstand. Ebenso hat auch die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Oxydation des Cholesterins (diese Berichte X, 83 u. XI, 1941) bejahende Resultate ergeben; so ist z. B. das von mir erhaltene Trioxycholesterin augenscheinlich ein ächtes Camphohomolog des Betulins, und giebt es eben so leicht ein Biacetat wie die letztere Verbindung:

Trioxycholesterin $(C_5 H_8)_5 O_2, H_2 O$

Betulin $(C_5 H_8)_7 O_2, H_2 O$

Biacetat des Trioxycholesterins $(C_5 H_8)_5 O_2, H_2 O + 2 C_2 H_4 O_2 - 2 H_2 O$

Biacetat des Betulins $(C_5 H_8)_7 O_2, H_2 O + 2 C_2 H_4 O_2 - 2 H_2 O$.

Auch die Säuren, welche bei der Oxydation des Betulins entstehen, sind den von mir aus Cholesterin erhaltenen Cholestensäuren ähnlich.

St. Petersburg, Forstwirtschaftliches Institut, 8./20. Juli 1879.

381. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die directe Trennung des Mangans vom Eisen.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Bestimmung des Mangans im Stahl, Roheisen u. s. w. war man bisher genöthigt, zunächst das Eisen abzuscheiden und dadurch die Manganbestimmungen in sehr unliebsamer Weise zu verzögern. Um eine vorherige Eisenfällung zu umgehen, hat Classen¹⁾ vor Kurzem vorgeschlagen, das Mangan aus essigsaurer Lösung als Manganoxalat zu fällen. Wir haben uns längere Zeit mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt und zwei Trennungsmethoden aufgefunden, von denen die eine sich durch grosse Einfachheit auszeichnet.

I. Erstes Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass aus einer Lösung von Mangankaliumcyanür durch Jod schon in der Kälte alles Mangan als braunes Oxyd gefällt wird, während Eisencyankaliumlösungen von Jod nicht gefällt werden.

Um nach diesem Verfahren Mangan von Eisen zu trennen, giesst man die Lösung der beiden Metalle in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung. Von letzterer wendet man einen Ueberschuss an. Nach einer halben oder ganzen Stunde hat sich der anfangs entstandene Niederschlag fast ganz gelöst und es bleibt — wenn es nicht an Cyankalium gekehrt hat — nur eine geringe Trübung übrig. In den

¹⁾ Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 175.