

415. H. Tappeiner: Zur Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Hr. Latschinoff (diese Berichte XII, 1022) macht auf einen Widerspruch zwischen seinen und meinen Arbeiten aufmerksam, der ihm vollkommen unerklärlich erscheint. Er giebt nämlich (diese Berichte X, 2059) an, dass er bei Oxydation von Cholsäure durch Kaliumpermanganat nur Essigsäure, Kohlensäure und Cholesterinsäure (Redtenbacher's) erhalten habe und glaubt deshalb die Angaben bezüglich der Entstehung hoher Fettsäuren bei Oxydationen mit anderen Mitteln auf unreine Säure beziehen zu müssen, welcher die erwähnten fetten Säuren beigemengt sind und von denen sie nur durch Umkrystallisiren des Barytsalzes befreit werden können. Diese Mittheilung war mir bei Abfassung meiner ausführlichen Abhandlung bekannt, ich glaubte aber auf sie nicht weiter zurückkommen zu müssen, einmal weil es mir selbstverständlich schien, dass zwei mit so differenten Reagentien wie Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat und Schwefelsäure unternommene Oxydationen nicht nothwendig dieselben Produkte liefern müssten, und zweitens weil ich mich gegen den Vorwurf mit noch fettsäurehaltiger Chlorsäure gearbeitet zu haben, durch meine Angaben über die Darstellung der benutzten Säure genügend geschützt glaubte. Nach dieser neueren Aeusserung Hrn. Latschinoff's wäre jetzt wohl die Reihe an mir es für vollkommen unerklärlich zu finden, wie der Verfasser dazu kommt ohne jedwede Prüfung zwei mit so verschiedenen Mitteln unternommene Reactionen als identisch anzusehen und die mit dem einen Reagens erhaltenen Produkte als Verunreinigung der Ausgangssubstanz zu erklären, nur weil er sie mit dem anderen nicht erhalten konnte. Ich könnte mich daher vorerst damit begnügen Hrn. Latschinoff aufzufordern meine Versuche zu wiederholen; da ich aber in jedem Falle derartige unfruchtbare Erörterungen nicht fortzusetzen gedenke, will ich, um abzuschliessen, ausführlich die Gründe darlegen, weshalb die von mir verwendete Cholsäure frei von jedem Gehalte an Fettsäuren sein musste. 1. Wurde schon bei der Darstellung der Säure auf die Entfernung der Fettsäuren durch Verwandlung beider in die Barytsalze und Trennung des in Wasser löslichen cholsauren von den unlöslichen fettsauren Salzen Rücksicht genommen. 2. Stimmte die Analyse der Säure mit der Strecker'schen Formel überein, es konnte dieselbe also höchstens mit Spuren von Fettsäuren, welche sich in den Zahlen nicht mehr bemerkbar machten, verunreinigt sein. Aus einem Gramm solcher Säure aber erhielt ich durch Oxydation beispielsweise eine zur Anstellung einer Analyse genügende Quantität des Gemenges hoher Fettsäuren. 3. Löste sich besagte Cholsäure in Barytwasser klar auf und gab die aus dem Filtrate wieder dar-

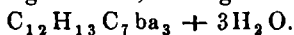
gestellte, freie Säure bei der Oxydation die hohen Fettsäuren. 4. Habe ich, um nichts zu versäumen, auch die in ihr Barytsalz verwandelte Cholsäure, nach Latschinoff's Vorschrift, nochmals umkrystallisirt, wenngleich ich den Nutzen dieser Operation nicht einsehen konnte, denn wenn beim Lösen der Säure im Barytwasser fette Säuren mit in Lösung gegangen wären, müssten sie als die am schwersten löslichen Salze in der Krystallisation, die reine Cholsäure hingegen in der Mutterlauge zu finden sein. Die darauf folgende Oxydation lieferte wieder dasselbe Resultat.

Diese letzthin vorgenommenen Oxydationen waren für mich nicht ganz nutzlos, da sie mir eine Bedingung wieder zu erkennen gaben, welche ich allerdings in meinen ersten, mit kleinen Mengen unternommenen Versuchen immer unbewusst inne hielt, nicht aber später, als mir grössere Mengen von Cholsäure zur einmaligen Oxydation zur Verfügung standen, eben weil sie sich jetzt nicht mehr als nothwendig erwies. Arbeitet man nämlich nur mit Grammen (1—5), so ist es zur Gewinnung der Fettsäuren nothwendig, von Anfang an die Oxydation nur ganz schwach zu unterhalten, dieselbe aber sehr lange (24 Stunden und länger) dauern zu lassen. Lässt man hingegen die Oxydation lebhafter werden und bricht sie dementsprechend früher ab (nach 2—3 Stunden), so erhält man weder Fettsäuren noch Cholsäuren, ja überhaupt keine in Wasser unlöslichen Säuren, wogegen die Cholesterinsäure in grossen Mengen vorhanden ist. Diese Erfahrung bewegt mich, zugleich entgegen der Erörterung in meiner früheren Abhandlung, jetzt jene Ansicht als die wahrscheinlichste hinzustellen, welche die bei der Oxydation auftretenden drei Körper, Stearinsäure (und deren benachbarte homologe Glieder), Cholsäure und Cholesterinsäure von einem Moleküle Cholsäure der üblichen Schreibweise durch parallel laufende Reactionen entstehen lässt, deren Intensitäten vom Gange der Oxydation abhängig sind, so dass bald nur eine, bald zwei, bald alle drei Säuren in wechselndem Mengenverhältnisse neben Kohlensäure und Essigsäure gebildet werden. Damit ist zugleich ausgesprochen, dass die Cholsäure in ihrem Baue einer ungesättigten hohen Fettsäure sehr nahe stehen muss und keine anderweitigen Gruppen in ihrem Moleküle birgt, zumal keinen aromatischen Kern, wie dies letzthin mehrmals als wahrscheinlich hingestellt wurde (u. A. H. Bayer, Zeitschrift für physiol. Chemie III. Bd. 5. Heft). Ich füge diesen Bemerkungen noch zwei weitere Ergänzungen meiner früheren Arbeit hinzu. Sie betreffen beide die Cholesterinsäure.

Ich hatte dort angegeben, dass von den Salzen dieser Säure nur das saure Silbersalz krystallisire, jetzt habe ich auch das neutrale Barytsalz krystallisirt erhalten und zwar durch Erhitzen der kalt gesättigten Lösung der Säure in Barytwasser auf 120° im ge-

geschlossenen Röhre, dessen Wände sich in kurzer Zeit mit langen, weissen Prismen dicht besetzen, welche nach dem Erkalten der Röhre sich nicht wieder auflösen und auch von reinem Wasser nur schwierig angegriffen werden. Sie wurden rasch mit Wasser abgespült und analysirt.

0.2335 g an der Luft oder über Schwefelsäure getrockneter Krystalle wogen, bei 115° getrocknet, 0.206 g und gaben 0.154 g SO₄ Ba.



	Berechnet	Gefunden
Ba	43.22	43.95
3 H ₂ O	54.00	62.00.

Das geringe Mehr an Barium ist auf Bildung von Spuren von Bariumcarbonat während des Abspülens der Krystalle, vielleicht auch während des Erhitzens der Lösung in der Röhre zurückzuführen.

Ich habe ferner angegeben, dass die Cholesterinsäure beim Erhitzen auf 198° in ihre Brenzsäure übergeht. Für grössere Mengen ist indess diese einfache Darstellungsart nicht anwendbar. Es bilden sich zu viel braune, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche, wasserstoffärmere, kohlenstoffreichere Körper. Die Bildung derselben wird vermieden, wenn die Cholesterinsäure nicht für sich, sondern als Lösung in Glycerin auf die angegebene Temperatur gebracht wird; die Ueberführung in die Brenzsäure wird hierdurch aber erheblich verlangsamt und ist erst nach 5—8 Tagen beendet. Durch Verseifung der gebildeten Glyceriate, Entfernung von geringen Mengen flüchtiger Säuren (Propionsäure), durch Destillation, Ausschüttelung mit Aether wird nach dem Verdunsten die Brenzsäure als hellgelber Syrup, schliesslich als gummiartige Masse erhalten. Analysirt, giebt sie häufig um $\frac{1}{2}$ —1 pCt. zu hohen Gehalt an Kohlenstoff; dies und der Umstand, dass die letzten Reste der Säure sich nur langsam in Alkalien lösen, sprechen dafür, dass bei dem beschriebenen Darstellungsverfahren häufig kleine Mengen von Anhydrid mitgebildet werden. Die Analysen der dargestellten Salze stimmen hingegen mit den für Brenzcholesterinsäure geforderten Zahlen gut überein, z. B.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₅ Ag ₂	Gefunden
C	29.86	29.82
H	3.16	3.34
Ag	48.86	48.61.