

Cyanurat; der feste Körper ist in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Wasserfreier Alkohol erzeugt rückwärts das Orthotolylurethan. Wasser zersetzt leicht das Isocyanat unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Diorthotolylbarnstoff. Dieser kry stallisiert in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in heissem Alkohol schwer, leichter in Nitrobenzol. Er schmilzt bei 243°. Dieselben Eigenschaften zeigte Diorthotolylbarnstoff, der aus Harnstoff und Orthotoluidin durch mehrtagiges Erhitzen dargestellt war.

Wellingore bei Grantham, December 1879.

592. M. Kutschereff: Zur Frage über die Oxydation der Cholsäure.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Untersuchungen Tappeiner's¹⁾ soll bei der Oxydation der Cholsäure durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben verschiedenen anderen Produkten auch die Bildung der höheren Fettsäuren, wie der Stearin-, Laurin- und Myristinsäure stattfinden.

Die hinsichtlich der Erklärung der chemischen Constitution der Cholsäure, sowie der Widersprüche derselben mit den von P. Latschinooff bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Resultate liessen mir eine Wiederholung der von Hrn. Tappeiner angestellten Versuche nicht ohne Interesse erscheinen.

Die zu meinen Untersuchungen nötige Cholsäure wandte ich einerseits in der durch Zersetzung des ebenfalls amorphen Barytsalzes gewonnenen, amorphen Form, andererseits in der Form eines ausgezeichnet krystallisierten Barytsalzes an. Da die genannten Salze durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt waren, so enthielt weder das eine noch das andere eine Beimengung von fetten Säuren.

Die Oxydationsmischung wurde stets nach folgendem Verhältniss zubereitet: auf 1 Th. Cholsäure kamen 4 Th. Kaliumbichromat, 6 Th. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser, ein Verhältniss, durch welches nach Hrn. Tappeiner eine regelmässige, aufeinanderfolgende Bildung der Oxydationsprodukte bedingt sein soll (Ann. Chem. Pharm. 194, 212).

Die von mir auf ein Mal zur Operation angewandte Menge von Cholsäure war nie grösser als 5 g und schwankte gewöhnlich zwischen 2 und 5 g, eine gewiss recht kleine Quantität, da aber nach den eigenen Worten Tappeiner's „aus einem Gramm solcher Säure erhielt ich durch Oxydation beispielsweise eine zur Anstellung einer Analyse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194; diese Berichte XII, 1627.

genügende Quantität des Gemenges hoher Fettsäuren¹⁾), die unter solchen Verhältnissen resultirenden Mengen von fetten Säuren so beträchtlich sein sollen, so konnte ich jedenfalls darnach erwarten, daraus soviel der höheren Fettsäuren zu erhalten, als nöthig war, um überhaupt die Bildung der letzteren bei der Reaction zu constatiren.

Zur Ausscheidung der nach der Oxydation gebildeten, festen, fetten Säuren diente in allen Versuchen folgendes Verfahren. Die durch Filtration von der Flüssigkeit getrennten, festen Produkte wurden mit 10 procentiger Natronlauge gekocht, aus dem vom ausgeschiedenen Chromoxydhydrat erhaltenen Filtrat mit Salzsäure die Säuren niedergeschlagen und Letztere in möglichst wenig Ammoniak gelöst, der Ueberschuss desselben abgedunstet und die Lösung mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt. Aus dem filtrirten und mit Wasser ausgewaschenen Barytniederschlag wurde der cholsaure Baryt mit heissem, 65 prozentigen Alkohol extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die unlöslichen Säuren mit Aether ausgezogen. Endlich wurde der nach Verdunsten des Aetherauszuges bleibende Rückstand aus schwachem Weingeist umkrystallisiert. Im Wesentlichen gleicht dieses Verfahren dem von Hrn. Tappeiner angewandten, mit dem Unterschiede nur, dass Hr. Tappeiner die aus den Natronsalzen ausgeschiedenen Säuren direct mit Barytwasser behandelt, während ich vorher die Auflösung in Ammoniak vorziehe, durch welche die Trennung an und für sich leichter und vollständiger vor sich geht, und ferner, dass ich den mit Barytwasser erhaltenen Niederschlag außer mit Wasser noch mit Alkohol auswasche.

Vier Versuche wurden im Ganzen mit der amorphen Cholsäure angestellt.

Versuch 1. 2.5 g Substanz wurden mit der Oxydationsmischung kalt übergossen und damit 12 Stunden bei einer die gewöhnliche wenig übersteigenden Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schwamm die Cholsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer weichen Masse, deren Consistenz gegen Ende der angegebenen Zeit durch die während der Reaction aufsteigende Kohlensäure nach und nach lockerer wurde und endlich unter Erstarren eine grüne Farbe annahm. Nach Verlauf von 12 Stunden wurde die obere Schicht zerkleinert und die Mischung weitere 12 Stunden bei einer Temperatur von 60° sich selbst überlassen. Soviel man nach den äusseren Erscheinungen schliessen konnte, verlief der Oxydationsprocess während der 24 Stunden ganz regelmässig und ruhig, und erstarrte der unlösliche Theil der Mischung, wenn man zu erwärmen aufhörte, fast vollständig, während die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt war und außerdem der Geruch nach Essigsäure unverkennbar hervortrat.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1627

Zu meinem Erstaunen erhielt ich aus dem Reactionsprodukt, nachdem ich es nach dem vorhin beschriebenen Verfahren behandelt hatte, auch keine Spur einer fetten Säure. Das zur ammoniakalischen Lösung zugesetzte Barytwasser gab anfangs gar keinen Niederschlag, nur nach längerer Zeit schied sich ein schmutzig flockiger Absatz in sehr geringer Menge aus, welcher, nach der Behandlung mit Alkohol und Zersetzen mit Salzsäure, nur Spuren einer amorphen, schwer schmelzbaren Säure hinterliess. Die Quantität derselben war so gering, dass nicht einmal eine Probe nach Pettenkofer's Reaction angestellt werden konnte. Cholsaurer Baryt konnte in der alkoholischen Lösung nicht nachgewiesen werden, statt dessen wurde aber ein Salz einer anderen, leicht schmelzbaren und oft auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder erstarrenden Säure gefunden, deren Identität oder Nicht-identität mit den fetten Säuren wegen Mangel an genügendem Material nicht festgestellt werden konnte¹⁾. Urtheilt man nach der ziemlich beträchtlichen Leichtlöslichkeit ihres Barytsalzes in Alkohol und dem schwierigen Erstarren, sowie der flockigen, thonerdähnlichen Form, in welcher diese Säure sich aus der heissen, verdünnten, alkoholischen Lösung beim Erkalten ausscheidet, so konnte es keine fette Säure sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper sowie der schwer schmelzbare derselbe, welchen auch Tappeiner (Ann. Chem. Pharm. 194, 229) erwähnt.

Dies ist das Resultat des ersten Oxydationsversuches der Cholsäure, der, wie mir scheint, nach all den von Hrn. Tappeiner angegebenen Vorsichtsmaasregeln zur Bildung fetter Säuren und unter ähnlichen Umständen angestellt ist.

Nicht besser waren die Resultate, welche ich im zweiten Versuche mit 5 g Cholsäure unter genauer Beobachtung derselben Verhältnisse erhielt. An unlöslichen Barytsalzen wurden, wenngleich etwas mehr, so doch nur Spuren gewonnen; zudem war der grösste Theil derselben in Alkohol löslich und im Rückstande blieb nur eine amorphe, schwierig schmelzbare Säure. Die alkoholische Lösung enthielt das Barytsalz einer niedrig schmelzenden Säure. Jedoch gelang es mir auch dieses Mal nicht, die Natur beider Körper zu erkennen; ich vermochte nur die gleich leichte Löslichkeit beider Säuren in Alkohol und Aether zu constatiren; Wasser gegenüber verhalten sie sich verschiedenartig, insofern die niedrig schmelzende Säure ganz unlöslich, die höher schmelzende dagegen etwas löslich darin ist.

Ich habe ferner die Bedingungen zur Operation in zweifacher Weise abgeändert: 1) indem ich die Stärke der Oxydation minderte und 2) indem ich diese zu erhöhen suchte.

¹⁾ Die Barytsalze der fetten Säuren sind in heissem Alkohol etwas löslich, scheiden sich dagegen fast vollständig beim Erkalten der Lösung aus.

Versuch 3. Angewandt an Cholsäure 2.3 g. Die Mischung wurde bei wenig erhöhter Zimmertemperatur 26 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrte der unlösliche Theil der Schicht noch nicht völlig und die Lösung nahm keine grüne Farbe. Fette Säuren fanden sich nicht vor.

Versuch 4. Angewandt 4 g Cholsäure. Die Mischung wurde 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; die unlösliche Schicht auf derselben erstarrte vollkommen, und hatte die Flüssigkeit eine tief grüne Färbung angenommen. Fette Säuren konnten wiederum nicht gefunden werden.

Demnach war die Nachweisung fetter Säuren in keinem einzigen der vier unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche möglich gewesen; statt ihrer fanden sich stets noch unbekannte, theils bei niederer, theils bei höherer Temperatur schmelzende Körper, deren nähere Untersuchung wegen Mangel an Material unmöglich war. In welch' geringer Menge diese sich bilden, beweist der Umstand, dass sämmtliche aus den 4 Versuchen erhaltenen Portionen kaum 0.1 g betrugen, was weniger als 0.8 pCt. von der ganzen zu allen Versuchen verwandten Cholsäure beträgt, offenbar viel weniger, als nach den von Hrn. Tappeiner gegebenen Daten zu erwarten war.

Wenn endlich auch wirklich ein Theil jener kleinen Menge auf Rechnung von fetten Säuren geschrieben werden könnte, so wäre selbst dieser Umstand kein hinlänglicher Beweis zur Erklärung einer Bildung derselben aus Cholsäure, viel eher aber ein Kriterium der Reinheit des Materials; übrigens diente mein zu obigen Versuchen angewandtes Material zu ganz anderen Zwecken und wurde auf die absolute Abwesenheit fetter Säuren darin keine besondere Aufmerksamkeit gerichtet.

Folgender specieller Versuch sollte lehren, wie weit die oxydirende Chrommischung bei anhaltender Erwärmung auf die fetten Säuren einwirkt, falls diese sich bei der Oxydation von Cholsäure bildeten.

Versuch 5. Hierzu diente ein bei der Oxydation von unreiner Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenes Gemisch fetter Säuren, das mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 59° zeigte und vorher analysirt worden war. Davon wurden 0.9252 g während 60 Stunden auf dem Wasserbade mit doppelt soviel der Chrommischung behandelt als zur Oxydation einer gleichen Menge von Cholsäure nötig war.

Nach den äusseren Erscheinungen allein konnte man urtheilen, dass während dieser Zeit das Gemenge fetter Säuren fast intact blieb. Und in der That gelang es nach dem Versuche 0.8652 g desselben mit einem Schmelzp. von 56° zurückzugewinnen; demnach waren nur etwa 6.5 pCt. der ursprünglichen Quantität oxydiert worden.

Der grösseren Vollständigkeit wegen, sowie namentlich behufs Untersuchung der Frage, in wieweit etwa die Beständigkeit der fetten Säuren unter dem Einfluss der im Oxydationsprocess befindlichen Cholsäure beeinträchtigt wird, zum Theil aber auch zum Zweck der Controle für die ersten 4 Beobachtungen, unternahm ich noch weitere 2 Versuche, beide mit einem Gemenge von Cholsäure mit fetten Säuren; von Letzteren wurde absichtlich soviel, als zu einer Analyse nothwendig ist, angewandt, mithin nicht weniger als auch Tappeiner selbst in seinen Versuchen aus 1 g Chlorsäure erhalten hatte.

Versuch 6. Angewandte Chlorsäure 2g, Fettsäuren — 0.1764 g. Sowohl die Bedingungen, unter welchen gearbeitet wurde, als auch die Art der Ausscheidung der fetten Säuren, blieben dieselben wie in 1 und 2. Zurückerhalten wurden 0,1612g fette Säuren (Schmelzp. 57°), wonach also circa 8.6 pCt. der ursprünglichen Menge verschwunden war, eine der im vorletzten Versuche sehr nahe kommende Zahl.

Versuch 7. Cholsäure 4g, Fettsäuren 0.1837 g. Sonst genau nach 4. Gefunden an Fettsäuren 0.1670 (Schmelzp. 57°), demnach 9.1 pCt. und wiederum ziemlich nahe den Resultaten aus 5 und 6.

Somit war die Frage des Einflusses des Oxydationsprocesses der Cholsäure auf die Oxydirbarkeit der fetten Säuren in negativer Weise entschieden. Die beiden letzten Versuche bewiesen mir außerdem noch endgültig, das falls sich in den letzten 4 Versuchen auch wirklich Fettsäuren gebildet haben sollten, es doch nur Spuren sein konnten, dagegen aber einigermassen beträchtlichere Mengen davon sich unmöglich meiner Beobachtung hätten entziehen können. In der That waren die zur Cholsäure zugemengten, geringen Quantitäten fetter Säuren ganz genügend, um die Art und Weise des Processes der Ausscheidung vollkommen verschieden von derjenigen in den Versuchen 1—4 erscheinen zu lassen; so z. B. erstarrten im ersten Falle die vom Chromoxyd abfiltrirten Lösungen von fetten und anderen unlöslichen Säuren in Natron, noch bevor dieselben die gewöhnliche Zimmertemperatur annahmen, zu einer ganz festen Gallerte; im anderen Falle aber konnten die unter ganz denselben Verhältnissen erhaltenen Filtrate gar nicht zum Erstarren gebracht werden, mit Ausnahme desjenigen vom Versuch 2, welches erst nach verhältnissmässig bedeutender Abkühlung unter die gewöhnliche Temperatur die Consistenz einer dünnen Melasse annahm. Auch die durch Barytwasser in den ammoniakalischen Lösungen der Säuren hervorgebrachten Niederschläge zeigten ein sehr verschiedenes Verhalten; im ersten Falle setzten sie sich gut und dicht ab, waren von ziemlich weisser Farbe und namentlich sehr copiös. Im anderen Falle dagegen bildeten sie sehr unbedeutende Mengen einer schmutzig flockigen, sich schwer zusammenballenden Ausscheidung.

Am entscheidensten war der 8. Versuch mit dem krystallisierten Barytsalz der Cholsäure. 2.1g davon, entsprechend 1.7g freier Säure wurden, nach Vermischung mit Kaliumbichromat, mit der nötigen Menge Schwefelsäure in der Kälte übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur erst 12 Stunden stehen gelassen, und darauf noch ebenso lange Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bemerkenswerth war, dass während der ganzen Dauer der Reaction der feste Theil der Mischung stets seinen feinvertheilten Zustand beibehielt, die Cholsäure also nicht, wie es in allen vorbergehenden Versuchen zu beobachten war, in Gestalt einer weichen Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm. Das feste, kaum grünlich gefärbte Reactionsprodukt wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit einer kochenden, 10 procentigen Lösung von Natronhydrat behandelt. Zu dem vom schwefelsauren Baryt und wenig Chromoxyd erhaltenen Filtrat wurde Salzsäure in geringem Ueberschusse gesetzt, wobei sich ein ganz weisser, ziemlich dichter Niederschlag von Säuren ausschied. Derselbe wurde von der Flüssigkeit durch Filtriren und Auswaschen getrennt und in möglichst wenig Ammoniak gelöst, was schnell und vollständig selbst ohne Zurücklassung irgend einer kleinen Trübung geschah. Eine solche stellte sich auch nicht beim Verdunsten des Ammoniaks ein. Die so erhaltene, mit Wasser verdünnte Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt und zu dem einen ein Ueberschuss von Barytwasser, zum anderen essigsaures Barium gesetzt; weder in dem einen noch dem anderen Falle konnte ein Niederschlag erhalten werden — die Flüssigkeiten blieben beide vollständig durchsichtig und klar.

Ich habe demnach in keinem einzigen der über die Oxydation der amorphen oder krystallisierten Cholsäure angeführten Versuche fette Säuren erhalten können, ein Resultat, welches vollständig den Beobachtungen Tappeiner's widerspricht, dagegen aber ganz mit den von P. Latschinoff bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen übereinstimmt. Auf welche Weise dieser Widerspruch zu erklären ist, weiss ich nicht; jedenfalls war es unmöglich, dass sich meiner Beobachtung die Bildung fetter Säuren etwa durch irgend welche Zufälligkeit entziehen konnte; dies beweisen schon die in 6 und 7 erhaltenen Resultate; wollte man ihn aber durch den Umstand erklären, dass in meinen Untersuchungen die Zeit und die Erwärmung während des Oxydationsprocesses zu lange dauerten, so stehen damit wiederum nicht die Resultate von 6, 7 und ausserdem Versuch 5 in Einklang.

Die Bildung fetter Säuren bei der Oxydation der Cholsäure waren Hrn. Tappeiner nicht allein in chemischer, sondern auch in physiologischer Beziehung willkommen, insofern er auf Grund derselben eine Theorie für die Entstehung der Gallensäuren im Organismus

entwickelt. Die letztere scheint mir aber verfrüht, da sie sich nicht auf Thatsachen stützt. —

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der Untersuchung der löslichen Barytsalze der Säuren, welche in den von mir beschriebenen Versuchen der Oxydation von Cholsäure erhalten worden sind. Besonders interessant ist das Oxydationsprodukt aus der krystallinischen Cholsäure (Versuch 8); dasselbe enthält fast nur eine einzige, mit der Cholcampfersäure¹⁾ von Latschinoff wahrscheinlich identische Säure; wie diese ist sie ebenfalls unlöslich in Aether, krystallisiert aus 28—30 prozentigem Alkohol in flachen, kugelförmig vereinten Nadeln, und schmilzt selbst bei 280° nicht. Auch die Bariumsalze ähneln einander. Die Analyse ist noch nicht ausgeführt worden.

St. Petersburg, Forstwirthschaftl. Institut, im Nov. 1879.

593. Zd. H. Skraup: Ueber die dritte Pyridinmonocarbonsäure.
(Eingegangen am 19. December.)

In seiner Arbeit über das Picolin²⁾ hebt Hr. Weidel hervor, dass die Koerner'sche Formel des Pyridins an Wahrscheinlichkeit gewinnen würde, gelänge es, die nach jener dritt mögliche Pyridincarbonsäure aufzufinden.

Dies ist mir schon vor einigen Monaten gelungen, wie in einer der königlichen Akademie der Wissenschaften in Wien am 17. Juli d. J. vorgelegten Abhandlung ausführlicher dargelegt ist, deren hauptsächliche Resultate in folgendem kurz angeführt werden sollen, soweit sie nicht schon an diesem Orte veröffentlicht wurden.

Durch Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entsteht Cinchoninsäure, dann eine sirupöse Säure, beide in sehr erheblichen Quantitäten (Cinchoninsäure rund 50 p.Ct.) endlich Kohlensäure und etwas Ameisensäure.

Die Cinchoninsäure, deren Eigenschaften zum Theil anders gefunden wurden als H. Weidel³⁾ sie angibt, liefert keine sauren Salze, zum wenigsten wollte es mir nicht gelingen solche zu erhalten. Mit den gerade zur Lösung nothwendigen Mengen von Mineralsäuren zusammengebracht, liefert sie salzartige Verbindungen der allgemeinen Formel $C_{10}H_7NO_2X$, worin X ein Molekül einer einbasischen Säure bedeutet. Mit weiterem Hinblicke auf die Thatsache, dass sie bei trockener Destillation mit Aetzkalk wie Königs⁴⁾ mittheilte, Chi-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1518.

²⁾ Diese Berichte XII, 2012.

³⁾ Wien. Akad. Ber. 2. Abth. 1874.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 97.