

223. P. Latschinoff: Ueber die Gallensäuren.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Oxydationsproducten der Ochsengalle fand Mylius ausser der Chol- und Choleïnsäure noch die Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ ¹⁾. Als ich letztere Säure gleichfalls zu gewinnen suchte, kam ich zu folgenden Resultaten. Beim freiwilligen Verdunsten der von den Krystallen der Choleïnsäure abgeschiedenen alkoholischen Lösung schied sich lange Zeit hindurch nichts aus, obgleich sich dabei, nach meinen früheren Beobachtungen, die pyramidenförmigen Krystalle der wässrigen Choleïnsäure abscheiden mussten²⁾. Endlich aber begannen sich in der stark verdunsteten Lösung Tropfen auszuscheiden, die sich am Boden des Gefäßes zu einer gummiartigen Schicht vereinigten, welche zu einer Schmiere erstarrte. In der Voraussetzung, dass diese letztere die Desoxycholsäure darstelle, führte ich sie in das Baryumsalz über, das sich sehr schwer oder fast gar nicht in starkem, siedenden Alkohol löste, aber in schwachem Alkohol löslich war, wie es auch Mylius richtig beobachtet (l. c.). Aus einer solchen Lösung setzten sich Krystalle ab, die sowohl dem Aussehen nach, als auch dem Gehalt an Baryum und Krystallisationswasser mit dem choleïnsauren Baryum sehr ähnlich waren. Aus dem Baryumsalz schied ich wieder die freie Säure aus, die ich dann, nach Mylius's Angabe, in siedender starker Essigsäure löste. Beim Abkühlen erhielt ich Krystalle, die unter Wasser beim Sieden desselben schmolzen, nach vorherigem Trocknen aber bei 125° weich wurden und zuletzt bei der von Mylius angegebenen Temperatur von $160-170^\circ$ schmolzen.

0.2134 g der bei 115° getrockneten Säure (wobei der Verlust 10.06 pCt. betrug) gaben beim Verbrennen 0.2005 g Wasser und 0.5745 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{24}H_{40}O_4$	Gefunden	Nach Mylius Mittel aus 2 Analysen
C 73.46	73.43	73.27 pCt.
H 10.21	10.45	10.28 *

In meinen Händen war also unstreitig die Säure von Mylius, was ausserdem noch durch ihre besonders leichte Löslichkeit in Alkohol bestätigt wurde. Die alkoholische Lösung krystallisierte aber, wie früher, weder beim Verdunsten noch Verdünnen mit Wasser; nur beim Zufügen von Aether begann eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, die, nach dem Waschen mit Aether und Trocknen, bei $157-175^\circ$ schmolzen. Da die Krystalle aber schlecht ausgebildet waren, löste ich sie in heissem Aceton, fügte heisses Wasser hinzu und erhielt nach dem Abkühlen schöne und homogene Nadeln, die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 376.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3041.

beim Trocknen bis zu 120° 6.51 pCt. verloren und bei $155-175^{\circ}$ schmolzen. 0.2408 g der getrockneten Krystalle gaben beim Verbrennen 0.2260 g Wasser und 0.6498 g Kohlensäure, was 73.63 pCt. Kohlenstoff und 10.42 pCt. Wasserstoff entspricht. Diese Zahlen entsprechen noch der Säure von Mylius, aber sie nähern sich gleichzeitig der Choleinsäure, $C_{25}H_{42}O_4$, die 73.89 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff erfordert. Dieses führte zur Voraussetzung, dass die Desoxycholsäure nichts anderes als Choleinsäure sei, welche eine geringe Menge irgend einer Beimengung enthält — z. B. eine Fettsäure, oder Glyco-, oder Taurocholsäure, — die die Krystallisation aus Alkohol hindert und den Schmelzpunkt erniedrigt. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich jedoch, dass eine solche Beimengung nicht vorhanden ist. Trotzdem ist es mir nicht gelungen, mittelst Krystallisation die Desoxycholsäure in die Choleinsäure überzuführen. Daher griff ich zur Oxydation und behandelte 1 g der zu untersuchenden Säure nach der Methode von Hammarsten mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, wobei eine Dehydrosäure erhalten wurde, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren 0.55 g wog und in Form von bei $182-185^{\circ}$ schmelzenden Tafeln erschien, die alle die Dehydroxycholeinsäure charakterisirenden Eigenschaften zeigte¹⁾. Beim Trocknen fand kein Verlust statt.

0.2152 g der Dehydrosäure gaben beim Verbrennen 0.1889 g Wasser und 0.5868 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C_{25}	74.62	74.36 pCt.
H_{38}	9.45	9.74 »
O_4	15.93	

Um vollkommen davon überzeugt zu sein, wurde 1 g der fraglichen Säure noch mit dem Chromsäuregemisch oxydiert. Hierbei wurde die Cholansäure erhalten, die dann in die Diäthylcholansäure übergeführt wurde, deren charakteristische Krystalle vom Schmelzpunkt $129-131^{\circ}$ keinen Zweifel mehr aufkommen liessen.

Die letzten die Identität der Desoxycholsäure mit der Choleinsäure ziemlich überzeugend feststellenden Resultate waren noch nicht vollständig abgeschlossen, als meine Säure aus dem Alkohol plötzlich zu krystallisiren begann (wohl in Folge des eingetretenen kalten Herbstwetters). Dem Aussehen und anderen Eigenschaften nach sahen aber die Krystalle der wasserfreien Choleinsäure nicht ähnlich, sondern erwiesen sich als identisch mit der wässrigeren Choleinsäure. Es musste daher jetzt die Frage aufgeklärt werden, warum die wasserfreie Choleinsäure sich so bedeutend von der wässrigeren Säure unter-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3040.

scheide, dass sogar ein so ausgezeichneter Beobachter wie Mylius zwei verschiedene Säuren vor sich zu haben glaubte. In Anbetracht der schönen, vollkommen homogenen Krystalle beider Säuren konnte von dem Vorhandensein einer Beimengung nicht die Rede sein. Es blieb daher nichts übrig, als beide Säuren sorgfältig zu vergleichen und zu versuchen, sie mittelst Krystallisation in einander überzuführen.

Die getrocknete wässrige Choleinsäure wurde in absolutem Aether gelöst, wobei 1 Theil der Säure 790 Theile Aether bei 18° erforderte. Das Baryumsalz der Säure brauchte zur Lösung 1100 Theile Wasser. Dieselben, mit der wasserfreien Choleinsäure schon früher¹⁾ ausgeführten Bestimmungen hatten bei 20° für die Säure und Aether das Verhältniss 1:750 und für das Baryumsalz und Wasser 1:1200 ergeben, was, wie zu sehen, mit dem Vorhergehenden ziemlich übereinstimmt. Die Löslichkeit der wässrigen Choleinsäure in Alkohol ist dagegen dreimal grösser, als die der wasserfreien. Diese Resultate sind also nicht entscheidend. Sodann wurde eine Lösung der wasserfreien Choleinsäure in schwachem Alkohol bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die sich allmäthlich ausscheidenden Fractionen wurden jede besonders untersucht, wobei sich herausstellte, dass dieselben alle dasselbe Aussehen und dieselbe Schmelztemperatur, 185—190°, zeigten. Dieselben Resultate ergaben sich, als an Stelle des Alkohols zum Lösen Aceton genommen wurde. Die Krystalle waren wasserfrei und schmolzen bei 185—187°. Zur entgegengesetzten Ueberführung löste ich die wässrige Choleinsäure in absolutem Alkohol und Aceton, erhielt aber in beiden Fällen Krystalle mit Krystallisationswasser, die nach dem Trocknen bei 155—175° schmolzen. Auch aus dem Baryum- und Bleisalze der wässrigen Säure erhielt ich immer wieder die wässrige Choleinsäure, während aus den Salzen der wasserfreien Säure auch die wasserfreie Säure erhalten wurde. Nach vielen Versuchen gelang es mir aber, in dem Eisessig ein Lösungsmittel zu finden, das den Uebergang aus der wasserfreien Choleinsäure in die wässrige gestattete. In diesem Lösungsmittel löst sich die wasserfreie Choleinsäure beim Erwärmen gut auf, während nach dem Erkalten sich reichlich nierenförmige Krystalle oder sphärische Aggregate ausscheiden, die beim Trocknen einen bedeutenden Verlust aufweisen und bei 155 bis 170° schmelzen. Als ich dieselben in siedendem Alkohol löste und siedendes Wasser zusetzte, entstand in Folge der sich in Tropfen ausscheidenden Säure eine Emulsion, als aber wieder Alkohol bis zum vollständigen Lösen zugesetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen wurde, so schieden sich anfangs Krystalle der wasserfreien Choleinsäure vom Schmelzpunkt 186—190° aus, jedoch in geringer Menge, worauf dann eine reichliche Ausscheidung der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1140.

charakteristischen Krystalle der wässrigen Choleinsäure von der entsprechenden Schmelztemperatur folgte. Ebenso wie die wasserfreie Choleinsäure verhält sich auch die wässrige zum Eisessig, was übrigens nach dem Angeführten vorauszusehen war. Durch den Eisessig wird also der Unterschied zwischen den beiden Säuren aufgehoben. Nachdem auf diese Weise die Hauptsache aufgeklärt und die Identität der 3 Säuren, die Desoxycholsäure mit eingeschlossen, bewiesen war, mussten nur noch einige untergeordnete Punkte erklärt werden. Zuerst der den Wassergehalt betreffende. Um zu entscheiden, ob die Choleinsäure nicht ebenso wie die Cholsäure, nach den Angaben von Mylius, die Eigenschaft habe, beim Krystallisiren an Stelle des Wassers Alkohol und andere Lösungsmittel zurückzuhalten, verfuhr ich folgendermaßen: ein zweischenkliges, unter einem stumpfen Winkel gebogenes Glasrohr wurde an dem einen Ende zugeschmolzen und 0.2—0.3 g der zu untersuchenden Säure hineingebracht. Darauf wurde aus dem Rohre die Luft ausgepumpt und auch das andere Ende zugeschmolzen. Der Schenkel mit der Säure wurde dann in eine siedende Kochsalzlösung getaucht, während der andere Schenkel mit Wasser oder Eis abgekühlt wurde.

Anderthalb Stunden genügten, um das ganze Krystallisationsproduct in den abgekühlten Schenkel überzudestilliren. Dieser Schenkel wurde darauf abgebrochen und sein Inhalt untersucht. Hierbei stellte es sich heraus, dass die aus schwachem Alkohol umkrystallisierte wässrige Choleinsäure unstreitig Wasser enthält und zwar im Mittel 6.40 pCt., was $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entspricht, d. h. der Formel $C_{25}H_{42}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, die 6.24 pCt. erfordert. Wahrscheinlicher ist es, dass die Säure 2 Moleküle Wasser enthält, da sie leicht verwittert. Die wässrige aus Aceton, sei es durch Zufügen von Wasser oder Verdunsten auskrystallisierte Choleinsäure enthält zweifellos Krystallisationsaceton, im Mittel 7.5 pCt., was etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Aceton entspricht; die Formel $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{2}C_3H_6O$ verlangt 6.67 pCt. Aceton. Auch hier ist es wohl richtiger, dass ein ganzes Molekül Aceton vorhanden ist, was 12.50 pCt. entspräche, da sehr leicht Verwitterung stattfindet.

Sowohl die wässrige als auch die wasserfreie Choleinsäure enthält beim Auskrystallisiren aus Eisessig Krystallisationessigsäure, im Mittel 9.7 pCt., was etwas weniger als ein Molekül ausmacht; die Formel $C_{25}H_{42}O_4 + C_2H_4O_2$ verlangt 12.87 pCt. Essigsäure. Es muss bemerkt werden, dass die Essigsäure enthaltenden Krystalle zuerst so lange unter einer Glasglocke mit Aetzkali gehalten worden waren, bis kein Essigergeruch mehr zu bemerken war, dann erst wurden sie in das zweischenklige Rohr gebracht, in welchem so reine Krystalle von Essigsäure erhalten wurden, dass sie erst bei 17^0 schmolzen. Nach

Mylius wird die Cholsäure unter diesen Bedingungen wasser- und essigsäurefrei erhalten.

Zweitens musste aufgeklärt werden, woher bei der Verbrennung der wässerigen Choleinsäure immer etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wird, als bei der wasserfreien Säure und als nach der Formel zu erwarten wäre. Durch diesen Umstand ist auch Mylius irre geleitet worden. Zur Controle dieser Thatsache verbrannte ich unter möglichst gleichen Bedingungen die beiden vollständig reinen Säuren:

1. 0.2085 g der wasserfreien bei 117° getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0.1978 g Wasser und 0.5640 g Kohlensäure.
2. 0.2024 g der wässerigen bei 117° getrockneten Choleinsäure gaben bei der Verbrennung 0.1869 g Wasser und 0.5455 g Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden		
für $C_{25}H_{42}O_4$	für $C_{24}H_{40}O_4$	für $C_{25}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$	I.	II.	
C 73.89	73.46	73.44	73.86	73.51	pCt.
H 10.34	10.21	9.91	10.50	10.22	•

Wenn ich nicht gewusst hätte, dass beide Säuren identisch sind, so würde ich natürlich für die wässerige Choleinsäure die Formel von Mylius oder $C_{25}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$ gewählt haben, in Anbetracht dieses Umstandes blieb aber nichts anders übrig als vorauszusetzen, dass die wässerige Choleinsäure bei den Temperaturen, bei welchen ich und Mylius sie getrocknet hatten, nicht das ganze Krystallisat-wasser oder die dasselbe vertretende Substanz ausscheide. Zur Controle unterwarf ich die bereits analysirte Säure in einem Schiffchen einem 5stündigen Erwärmen bei 140—145°.

Der Verlust erreichte hierbei 7.7 pCt. an Stelle der 6.34 pCt., ohne dass die Säure sich bräunte.

0.1850 g der so getrockneten Säure gaben beim Verbrennen 0.1760 g Wasser- und 0.5030 g Kohlensäure, was 74.16 pCt. Kohlenstoff und 10.54 pCt. Wasserstoff entspricht. Es war also jetzt sogar mehr Kohlenstoff gefunden worden, als die Formel $C_{25}H_{42}O_4$ verlangt. Beim Lösen der auf diese Weise getrockneten Säure in Ammoniak hinterblieb eine geringe Trübung, was darauf hindeutet, dass die Säure bereits angefangen hatte in das Dyslysin überzugehen, d. h. ausser dem Krystallisat-wasser auch schon Constitutionswasser zu verlieren.

Beim Ausscheiden des letzten Restes des Krystallisat-wassers beginnt augenscheinlich bereits die Zersetzung der Säure, was ja nicht selten sowohl bei mineralischen, als auch organischen Salzen und Säuren, die Krystallisat-wasser enthalten, beobachtet wird.

Durch das oben Mitgetheilte erklärt sich auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes, die grössere Löslichkeit in Alkohol, die geringere

Krystallisationsfähigkeit und alles andere, was die wässerige Choleinsäure von der wasserfreien unterscheidet. Die wässerige Choleinsäure enthält eben eine geringe Menge von Krystallisationswasser oder einer anderen Substanz, die durch Trocknen nicht entfernt werden kann. Zur Bekräftigung will ich das bekannte Beispiel der normalen Schwefelsäure anführen, deren Eigenschaften durch einen Zusatz von $1/12$ Molekül Wasser so stark verändert werden. An und für sich hat die wasserfreie Choleinsäure scharf bestimmte und unveränderliche Eigenschaften, wenn sie aber erst mittelst eines Lösungsmittels mit einem Gehalt von Krystallisationswasser oder einer anderen Substanz erhalten wird, so findet sofort eine bedeutende Veränderung in den Eigenschaften nicht nur der Säure selbst, sondern was am allermerkwürdigsten, auch in denen ihrer Derivate statt, wie es die angeführten Beispiele des Blei- und Baryumsalzes beweisen. Nebenbei will ich bemerken, dass das der wässerigen Choleinsäure entsprechende Baryumsalz allem Anscheine nach nicht nur mit 3, sondern auch mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren kann ($Ba = 68.5$); übrigens sind die Bedingungen hierzu noch nicht ganz aufgeklärt.

Die wesentliche Veränderung, die die wässerige Choleinsäure beim Erwärmen bis auf 145° erleidet, veranlasste mich dasselbe auch mit der Cholsäure vorzunehmen und zwar zur Aufklärung der streitigen Frage über deren Zusammensetzung. Die tetraädrische, bei 125° getrocknete Cholsäure (wobei der Verlust nur 8.6 pCt. betrug, da die Säure schon etwas verwittert war) wurde 5 Stunden hindurch bis auf 145° erwärmt. Es fand hierbei noch ein kleiner Verlust statt, so dass der Gesammtverlust 9.3 pCt. betrug. 0.3347 g einer solchen, weder gelb gewordenen noch geschmolzenen Säure gaben beim Verbrennen 0.3013 g Wasser und 0.8684 g Kohlensäure, was 70.75 pCt. Kohlenstoff und 10.01 pCt. Wasserstoff entspricht. Obgleich also etwas mehr Kohlenstoff erhalten wurde, als die Strecker'sche Formel der Cholsäure verlangt, so ist der Unterschied doch zu gering, und es muss angenommen werden, dass die Temperatur von 145° zur Zersetzung der Cholsäure zu niedrig ist. Dieses veranlasste mich das Verhalten beider Choleinsäuren, ebenso wie der tetraädrischen Cholsäure beim Erwärmen genauer zu erforschen. Zur Vergleichung wurden in ein Luftbad drei Schiffchen mit den abgewogenen und bei 125° getrockneten Säuren gebracht. Alle drei Stunden wurden die Schiffchen herausgenommen und gewogen. Die Temperatur des Luftbades stieg von 145° bis auf 165° , bei letzterer wurden die Schiffchen so lange gehalten, bis nach 3 stündigem Erwärmen der Verlust nicht über 0.5 Milligramm betrug. Die Tabelle zeigt die Resultate zweier Versuche:

	Temperatur	Wasserfreie Choleinsäure	Wässerige Choleinsäure	Tetraädrische Cholsäure	Bemerkung
I.	125°	0.3283 g	0.3284 g	0.235 g	Die wässerige Choleinsäure schmolz, die beiden anderen Säuren wurden weich, schmolzen darauf und wurden allmählich gelb, jedoch unbedeutend.
	145—150°	0.3283 »	0.3238 »	0.2323 »	
	160°	0.3186 »	0.3206 »	0.2306 »	
	160°	0.3114 »	0.3195 »	0.2290 »	
	160°	0.3082 »	0.3188 »	0.2280 »	
	165°	0.3066 »	0.3184 »	0.2277 »	
	165°	0.3061 »	0.3180 »	—	
	Gesammt-verlust	0.0222 g = 6.76 pCt.	0.0104 g = 3.16 pCt.	0.0073 g = 3.10 pCt.	
II.	125°	0.232 g	0.2118 g	0.2174 g	
	155°	0.2284 »	0.2074 »	0.2167 »	
	165°	0.2128 »	0.2060 »	0.2129 »	
	165°	0.2110 »	0.2054 »	0.2111 »	
	165°	0.2106 »	—	0.2106 »	
	Gesammt-verlust	0.0214 g = 9.22 pCt.	0.0064 g = 3.02 pCt.	0.0068 g = 3.12 pCt.	

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die wasserfreie Choleinsäure selbst bei 150° noch keinen Verlust erleidet, dann aber, wenn derselbe erst begonnen hat, so geht er auch bedeutend schneller vor sich als bei den beiden anderen Säuren; letztere verlieren 3 pCt., während der Verlust der ersteren im Mittel 8 pCt. beträgt. Anfangs wusste ich nicht, wodurch dies bedingt wird, bald aber bemerkte ich, dass aus der wasserfreien Choleinsäure sich noch eine feste Substanz ausschied, die sich als halbkristallinischer Anflug in der Glasröhre ansetzte, die das Zugrohr des Luftbades bildete.

Zur Controle erwärme ich in dem oben beschriebenen Schenkelrohre die wasserfreie Choleinsäure in einem Glycerinbade bis auf 170 bis 188°. In dem abgekühlten Schenkel erhielt ich hierbei in der That einen festen Anflug, der sich aber nur zu Beginn der Destillation bildete. Die beiden anderen Säuren gaben keinen Anflug. In Folge der zu geringen Menge des Anfluges konnte ich mich nur überzeugen, dass er keine Fettsäure darstellt, in Ammoniak und Alkohol unlöslich, aber in Aether löslich ist, dass er also die Eigenschaften einer Dyslysin ähnlichen Substanz besitzt. Wenn man diesen Verlust fürs erste nicht beachtet und annimmt, dass alle drei Säuren ungefähr 3 pCt. verlieren, so ist es leicht einzusehen, dass dieser Verlust etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser auf 1 Molekül Säure entspricht.

In der That muss die Choleinsäure zur Bildung des Anhydrids, nach der Berechnung, 2.22 pCt. verlieren, und die Cholsäure nach der Strecker'schen Formel 2.21 pCt. Für die wässrige Cholein- und die Cholsäure ist ein solches Resultat vollkommen verständlich, da dieselben ausser $\frac{1}{2}$ Molekül Constitutionswasser auch noch den Rest des Krystallisationswassers verlieren, was aber die wasserfreie Choleinsäure anbetrifft, so wäre ihr originelles Verhalten beim Erwärmen vollkommen räthselhaft, wenn nicht ähnliche Beispiele bekannt wären. Ich will wieder die normale Schwefelsäure anführen, die beim Erwärmen zuerst Anhydrid ausscheidet und in das beständiger System $\text{H}_2\text{S O}_4 + \frac{1}{12}\text{H}_2\text{O}$ übergeht, das dann beim weiteren Erwärmen wieder in Wasser und Anhydrid zerfällt. In unserem Falle findet augenscheinlich ganz dasselbe statt: anfangs scheidet die wasserfreie Choleinsäure eine Dyslysin ähnliche Substanz aus, die sich ganz oder theilweise verflüchtigt, und dann erst entweicht wieder Wasser unter Bildung eines nicht flüchtigen Anhydrids. Dass in allen drei Fällen sich wirklich ein Anhydrid, der Gleichung: 2 Moleküle Säure -- 1 Molekül Wasser = Anhydrid entsprechend. bildet, ist sowohl durch die Untersuchung der Eigenschaften der entstehenden Substanzen, als auch durch deren Analyse bestätigt worden. Die Anhydride aus der wasserfreien und der wässrigen Choleinsäure sind untereinander identisch. In siedender Ammoniaklösung bleibt das Anhydrid der Choleinsäure unveränderlich und fast unlöslich, das Anhydrid der Cholsäure schwält hierbei auf, bleibt aber auch fast unlöslich; in siedendem Alkohol und Aether ist ersteres fast unlöslich, letzteres dagegen löst sich in bedeutender Menge. Um die Anhydride in die entsprechenden Säuren überzuführen, müssen sie mit einer alkoholischen Aetzkalilösung gekocht werden, wobei das Anhydrid der Choleinsäure zum vollständigen Uebergange sehr viel Zeit braucht. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

Gefunden (Mittel aus je 2 Analysen):			
Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{O}_7$	für das Anhydrid der wasserfreien	der wässrigen Choleinsäure	
C 75.57	75.76	75.68 pCt.	
H 10.32	10.33	10.27 >	
Berechnet			
	für $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{O}_9$	für $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{O}_7$	für das Anhydrid d. Cholsäure
C 72.18	72.64	72.76 pCt.	
H 9.78	9.92	9.84 >	

Die Formel von Strecker $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{O}_9$ stimmt augenscheinlich mit den Resultaten der Analyse nicht überein, daher schlage ich auf Grund des Mitgetheilten und der letzten, höchst interessanten Arbeit von Mylius¹⁾ vor, der Cholsäure endgültig die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_8$

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2000.

zuzuschreiben, welche allen bisher bekannten Thatsachen in Betreff dieser Säure entspricht. Nach dieser Formel habe ich auch die Zusammensetzung des Anhydrids berechnet. In der erwähnten Arbeit hat Mylius gezeigt, dass die Cholsäure drei Alkohol-Hydroxyle enthält und durch den Verlust von 6 Wasserstoffatomen in die Dehydro-säure übergeht. Die Zusammensetzung dieser Säure wird unter Zugrundelegung der Formel $C_{25}H_{42}O_5$ der Formel $C_{25}H_{36}O_5$ entsprechen, d. h. gerade der von Hammarsten gefundenen. Zur Begründung seiner Formel führt Hammarsten 14 höchst übereinstimmende Analysen an; ich hielt es daher für zu gewagt, an einem solchen Fundamente zu rütteln, und habe immer für diese Formel gestanden, an deren Richtigkeit jetzt wohl nicht gezweifelt werden kann. Am merkwürdigsten ist es aber, dass in der Arbeit von Strecke¹⁾ sich eine Bestätigung der von mir vorgeschlagenen Formel findet. Strecke hat nämlich gefunden, dass die ein Molekül Wasser enthaltende Cholsäure die letzten Spuren Wasser selbst bei 140° nur sehr schwierig verliert, aber schon bei 145° gelb wird, schmilzt und sich zu zersetzen beginnt. Er analysirte daher die Säure ohne sie vorher zu trocknen, mitsammt dem Krystallisationswasser, wobei er folgendes fand:

Berechnet		Gefunden
für $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$	für $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$	
C 67.61	68.18	68.34 pCt.
H 9.86	10.00	10.00 ,

Ein ähnliches, noch überzeugender für meine Formel sprechendes Beispiel nehme ich aus der letzten Arbeit von Mylius (l. c. 2003), der folgende Analysen des Mono- und Diacetyl-derivats der Cholsäure giebt:

Ber. für $C_{24}H_{39}(C_2H_3O)O_5$		Gefunden
C 69.33		68.71 pCt.
H 9.33		9.54 ,
Ber. für $C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5$		Gefunden (Mittel aus 3 Anal.)
C 68.29		67.73 pCt.
H 8.95		9.17 ,

Dass die Analysen der Theorie nicht entsprachen, schrieb er der Unreinheit seiner Präparate zu. Es erklärt sich dies jedoch viel einfacher. Sein Monoderivat ist nämlich ein Diderivat und sein Diderivat ein Triderivat, wie sich dies sofort herausstellt, wenn man die Berechnung nach der Formel $C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_5$ ausführt, die 68.77 pCt. Kohlenstoff und 9.09 pCt. Wasserstoff verlangt, und nach der Formel $C_{25}H_{39}(C_2H_3O)_3O_5$ mit 67.88 pCt. Kohlenstoff und 8.76 pCt. Wasserstoff. Die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchsdaten ist in diesem Falle ganz überraschend.

¹⁾ Gmelin VII, 2035.

Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die wasserfreie Cholsäure (wenn sie überhaupt existirt¹⁾) entspricht der Formel $C_{25}H_{42}O_5$, die 71.09 pCt. Kohlenstoff und 9.95 pCt. Wasserstoff verlangt.
2. Die wässrige oder irgend eine Krystallisationssubstanz enthaltende Cholsäure, entspricht nach dem Trocknen bei 175° der Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{n}H_2O$ (oder einer anderen Substanz), welche darauf hinweist, das das $\frac{1}{n}$ Molekül Krystallisationssubstanz sich nur beim Zersetzen der Säure ausscheidet, woher bei der Analyse der auf gewöhnlichem Wege getrockneten Säure immer niedrigere Resultate erhalten werden, als die Theorie erwarten lässt.
3. Die Cholsäure enthält, wie Mylius gezeigt hat, 3 Alkohol-Hydroxyle und verliert 6 Wasserstoffatome, indem sie in die Dehydrocholsäure übergeht, deren Formel folglich $C_{25}H_{36}O_5$ sein wird.
4. Die wasserfreie Choleinsäure existirt unstreitig und entspricht sicher der Formel $C_{25}H_{42}O_4$.
5. Die wässrige oder eine andere Krystallisationssubstanz enthaltende Choleinsäure entspricht, nach dem Trocknen bei 175°, der Formel $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{n}H_2O$.
6. Die Choleinsäure enthält zwei Alkohol-Hydroxyle und verliert vier Wasserstoffatome bei ihrem Uebergange in die Dehydrocholeinsäure, deren Formel $C_{25}H_{38}O_4$ ist.
7. Die Desoxycholsäure von Mylius ist mit der wässrigen Choleinsäure identisch.
8. Das viertel Molekül Wasser, das ich früher der Formel der Cholsäure und einigen anderen Säuren beifügte, und dessen Rolle ganz unverständlich war, hat jetzt nach Ersatzung desselben durch $\frac{1}{n}H_2O$ einen ganz bestimmten Sinn und Bedeutung erhalten.
9. Die Anhydride der Chol- und Choleinsäure werden durch lang andauerndes Erwärmen der Säuren im Luftbade bis auf 165° erhalten.

Da ich früher²⁾ die Voraussetzung ausgesprochen hatte, dass in der Ochsengalle 10 mal weniger Choleinsäure als Cholsäure vorhanden sei, so war es interessant, dieses Verhältniss durch einen Versuch zu controlliren. Die frische Galle wurde zu diesem Zwecke mit Bleizucker fractionirt gefällt, wobei die ersten schmutzigen und pflasterähnlichen Fällungen bei Seite gelassen wurden; die späteren, die

¹⁾ Ich versuchte die wasserfreie Cholsäure nach den Angaben von Mylius durch Kochen der tetraedrischen Cholsäure mit Wasser darzustellen, erhielt aber auf diese Weise eine Säure, die beim Trocknen bis auf 140° 3.9 Wasser verlor.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3043.

reiner waren, wurden entbleit, durch Kochen mit Aetzkali verseift, mittelst Säure gefällt und ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wog 384 g. Durch Trennung der Säuren nach der bekannten Methode gelang es mir zu erhalten:

128.3 g der reinen tetraedrischen Cholsäure	=	73.5 pCt.
38.5 » Choleinsäure	...	= 22.1 »
7.7 » Fettsäure	...	= 4.4 »
Im Ganzen 174.5 g		100.0 pCt.

Die Menge der erhaltenen Säuren betrug etwa 45 pCt. des rohen Productes, die übrigen 55 pCt. waren in den Pressfiltern, den Mutterlaugen u. s. w. zurückgeblieben. Nimmt man nun an, obgleich es nicht ganz richtig sein wird, dass in diesen Abfällen dasselbe Verhältniss zwischen den Bestandtheilen sein wird, so erhält man den oben in Procenten angegebenen Gehalt derselben. Vergleicht man diese Zahlen, so sieht man, dass die Menge der Choleinsäure zu der der Cholsäure sich wie 1 : 3.3 verhält. Bei meiner früheren Voraussetzung hatte ich also die Menge der Choleinsäure zu gering geschätzt.

St. Petersburg, Forst-Institut, Januar 1887.

224. P. Latschinoff: Ueber die Krystallform der Choleinsäure.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. M. Jerofejew, Professor der Mineralogie, war so liebenswürdig, auf meine Bitte die krystallographische Untersuchung der Krystalle der Choleinsäure auszuführen und mir das Folgende mitzutheilen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche:

»Die Krystalle der wasserfreien Choleinsäure gehören zu den hemiédrischen Formen des rhombischen Systems. Das Verhältniss der krystallographischen Axen ist folgendes:

$a : b : c = 1 : 0.5057 : 1.85979$ (wo a die Länge der Makro-, b die der Brachy- und c die der Hauptaxe ist. Die beobachteten Formen sind

(001) (101) (012) (111) und (010) nach Miller,
 $0P$ $P\infty$ $2P\infty$ P und $\times P\infty$ nach Naumann,
 C D E P auf der Figur.

Zur Bestimmung wurden an sechs Krystallen die Winkel gemessen, deren Grösse weiter unten angegeben ist. Die Winkel, die zur Berechnung der übrigen Winkel ebenso wie der Grösse der Axen gedient haben, sind mit einem Sternchen bezeichnet.