

Mittheilungen.

667. P. Latschinow: Ueber die empirische Formel der Cholsäure.

(Eingegangen am 17. Nov.: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Cholsäure habe ich anstatt der Formel von Strecker bekanntlich die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ ¹⁾ vorgeschlagen. Unterdessen hat nun Mylius in seiner letzten Mittheilung²⁾ eine ganze Reihe von Analysen angeführt, die, seiner Ansicht nach, die Richtigkeit der allgemein angenommenen Formel von Strecker bestätigen. Hier will ich gleich bemerken, dass die von ihm bei der Analyse der Säure erhaltenen Grenzzahlen für den Kohlenstoff fast um 0.7 pCt. unter einander differiren, bei einer vollkommenen reinen Substanz, für welche die Cholsäure unstreitig angesehen werden muss, ist eine solche Differenz nicht denkbar. Augenscheinlich ist in dem einen Falle eine Säure mit einem grösseren Krystallisationswasser-Gehalt und im andern eine solche mit geringerem analysirt worden, was aus der folgenden Darlegung zu ersehen sein wird. Die Frage über die Formel der Cholsäure würde sicher schon entschieden sein, wenn es gelungen wäre — wie es leicht bei der Choleinsäure gelingt, — die wasserfreie Cholsäure in krystallinischem Zustande zu erhalten, d. h. ohne Krystallisationswasser oder eine andere Substanz. Mylius erkennt die Existenz einer solchen wasserfreien Säure an, während Strecker in seiner klassischen Arbeit über dieselbe nichts erwähnt: er spricht nur über das Mono-, Di- und Pentahydrat der Säure oder über die Säure mit einem halben³⁾ und mit einem Molekül Wasser und mit einem Molekül Alkohol. Die weiter unten mitzutheilenden Versuche, deren directer Zweck die Darstellung der wasserfreien Cholsäure war, ergaben nur negative Resultate und zeigten, dass Strecker nicht nur in dieser Beziehung, sondern auch darin recht hatte, dass die Cholsäure in zwei Modificationen erscheint, die sich von einander ebenso unterscheiden, wie die wasserfreie Choleinsäure von der wässerigen. Die eine Modification entspricht dem Cholsäure-Alkoholat, also der tetraëdrischen Säure; die andere Modification dagegen dem Monohydrat oder der prismatischen Cholsäure.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1043.

²⁾ Diese Berichte XX, 1968.

³⁾ Es ist zu bemerken, dass die Säure mit einem halben Molekül Wasser nicht direct von Strecker erhalten worden war.

Zu allen meinen Versuchen benutzte ich die vollkommen reine tetraëdrische, bei 120—125° getrocknete Säure, löste dieselbe in verschiedenen Lösungsmitteln und trocknete die daraus krystallisirende Säure zuerst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, darauf im Luftbade bei 120° (5 Stunden lang) und endlich bei 145° (auch 5 Stunden hindurch). Die also getrocknete Säure wurde analysirt.

Zuerst führe ich die die Säure des ersten Typus betreffenden Resultate an.

1. Als Lösungsmittel war Aceton genommen, weil dasselbe nach Mylius mit der Cholsäure keine Verbindung bildet (loc. cit.). Beim Verdunsten an einem warmen Orte wurden drusenförmige Krystalle erhalten, die aus gut ausgebildeten, prismatischen Stäbchen bestanden. Bei 120° betrug der Verlust 6.46 pCt., die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ll} \text{C} & 70.70 \text{ pCt.} \\ \text{H} & 10.14 \end{array}$$

2. Als Lösungsmittel Isobutylalkohol, aus demselben Grunde (loc. cit.). Da wegen grosser Löslichkeit der Cholsäure in demselben sich lange keine Krystalle ausschieden, so wurde absoluter Aether zur Lösung zugesetzt. Es schieden sich sphärische Drusen aus, die aus langen, prismatischen Krystallen bestanden. Der Verlust bei 120° betrug 5.85 pCt. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ll} \text{C} & 70.70 \text{ pCt.} \\ \text{H} & 10.14 \end{array}$$

3. Als Lösungsmittel absoluter Aether. Zu meinem Erstaunen löste sich nur eine ganz unbedeutende Menge der Cholsäure im Aether. Nach meinen in Folge dessen ausgeführten Bestimmungen erfordert 1 Theil der Säure bei 18° 510 Theile Aether, um sich darin zu lösen, während nach Strecker zum Lösen von 1 Theil Säure nur 27 Theile Aether nötig sind. Wodurch dieser Unterschied bedingt wird, weiss ich nicht. Um Cholsäure-Krystalle aus einer Aetherlösung zu erhalten, musste ich den Extractionsapparat von Tollens zu Hilfe nehmen; nach ziemlich lange dauerndem Sieden begann eine Ausscheidung von sphärischen Drusen und Bündeln, die aus feinen Nadeln bestanden. Bei 120° betrug der Verlust 4.45 pCt. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ll} \text{C} & 70.50 \text{ pCt.} \\ \text{H} & 10.22 \end{array}$$

4. Als Lösungsmittel absoluter Essigester. Beim Sieden löst sich darin die Cholsäure ziemlich gut und nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich ausgeszeichnete, durchsichtige, prismatische, zu Bündeln gruppierte Krystalle aus. Der Verlust bei 120° ist 2.47 pCt. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{ll} \text{C} & 70.70 \text{ pCt.} \\ \text{H} & 10.09 \end{array}$$

Alle soeben beschriebenen Krystalle scheinen an der Luft zu verwittern, namentlich die aus der Essigesterlösung erhaltenen. Die Schmelztemperatur aller Krystalle ist 195° , nach dem Trocknen derselben bei 120° findet bei 145° kein Verlust statt. Wie ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, die wasserfreie Säure zu erhalten.

Die dem zweiten Typus entsprechende Säure war, nach Mylius' Angabe¹⁾, durch Fällen der essigsauren Lösung mittelst Wasser in der Kälte erhalten worden; hierbei entsteht zuerst eine Emulsion und darauf gut ausgebildete, prismatische Krystalle. Nach dem Trocknen der Krystalle im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet nach den Formeln
	I. II.	$C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$ $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$
C	68.33 68.16	68.18 67.61 pCt.
H	10.02 9.94	10.00 9.86 »

Die Resultate sind, wie ich bereits gezeigt habe (loc. cit.), ganz übereinstimmend mit den von Strecker erhaltenen und mit denen, die der von mir vorgeschlagenen Formel entsprechen.

Beim Trocknen bis zu $120-125^{\circ}$ war der Verlust der auf verschiedene Weise erhaltenen Säure nicht gleich, schwankte jedoch im Allgemeinen zwischen 2.09 pCt. und 4.88 pCt. Dem entsprechend waren auch die bei der Analyse der getrockneten Säure erhaltenen Zahlen verschieden, im Allgemeinen aber höher, als es die Säure mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser verlangt.

	Gefunden	Berechnet für die Formeln
	I. II.	$C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$
C	70.11 70.43	69.61 70.34 pCt.
H	10.20 10.01	10.19 9.96 »

Die bei $120-125^{\circ}$ getrocknete Säure verlor bei 145° noch 1.08 bis 1.11 pCt. Wasser und gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{42}O_5$
	I. II.	
C	71.25 71.34	71.09 pCt.
H	10.19 10.12	9.95 »

Nach den Zahlen der Analyse zu urtheilen, beginnt die Säure schon bei 145° Constitutionswasser zu verlieren; folglich beginnt hier beim Entweichen der letzten Theile des Krystallisationswassers zugleich schon die Zersetzung der Säure. Man kann annehmen, dass bei $120-125^{\circ}$ das Monohydrat der Säure $\frac{3}{4}$ Moleküle Wasser verliert, (was 3.09 pCt. entspricht) und bei 145° das letzte Viertel (entsprechend 1.02 pCt.).

¹⁾ Diese Berichte XIX., 372.

Die Untersuchung der Säure des zweiten Typus war zum Verständniss der weiteren Versuche erforderlich, die immer mit demselben oben angegebenen Ziele der Darstellung der wasserfreien Cholsäure unternommen wurden. Bereits früher hatte ich mitgetheilt (loc. cit. 1052 in der Anmerkung), dass es mir beim Kochen des Cholsäure-alkoholats mit Wasser nicht gelungen war, die wasserfreie Säure darzustellen, obgleich Mylius das Gegentheil behauptet. Bei einem zweiten Versuche erhielt ich eine Säure, die bei 145° 3.73 pCt. Wasser verlor. Es erübrigte nur noch, den Versuch anzustellen, die Säure aus siedendem Wasser auszukrystallisiren, wobei, nach Mylius, gleichfalls die wasserfreie Säure entstehen soll. Da nun die Cholsäure in Wasser, selbst in siedendem, schwer löslich ist, nahm ich das Natriumsalz, das ich dann durch eine Mineralsäure fällte, um aber dabei einen Ueberschuss der letzteren zu vermeiden, löste ich die Cholsäure in einer titirten Natronlauge und fügte zur siedenden Lösung tropfenweise die erforderliche Menge von titrirter Schwefelsäure. Zuerst fielen Tropfen aus, die aber bei fortdauerndem Kochen der Lösung bald erstarren; die kochende Lösung wurde darauf filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen. Die im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Säure schmolz bei 150 — 160° , obgleich sie schon früher weich wurde, und gab bei der Analyse:

C	69.10	pCt.
H	10.07	,

Beim Trocknen bis auf 120 — 125° verlor sie 1.46—1.60 pCt. Wasser und ergab darauf bei der Analyse:

C	70.01	pCt.
H	10.07	,

Die bei 120 — 125° getrocknete Säure wurde dann bis 145° erwärmt, wobei sie noch an Gewicht verlor; der Verlust schwankte zwischen 1.12 und 2.16 pCt. Wasser. Die Analyse der bei 145° getrockneten Säure ergab:

C	71.30	pCt.
H	9.98	,

Augenscheinlich ist also die aus Wasser durch Kochen ausgeschiedene Säure ein Gemisch der Säure mit einem und der mit einem halben Molekül Wasser. Hierdurch wird es nun verständlich, warum Mylius bei der Analyse der Säure für den Kohlenstoff Zahlen erhielt, die zwischen 70.77 und 70.10 pCt. schwankten; man kann sogar behaupten, dass er höhere Zahlen bei der Analyse der aus den Alkoholaten erhaltenen Säure bekam und niedrigere bei der Analyse der Säure aus den Hydraten, natürlich unter der Annahme, dass er beide Modificationen der Säure bei 125° getrocknet hatte.

Alle meine weiteren Versuche, die ich nicht weiter anführen will, führten nicht zu dem so erhofften Ziele, und wie sehr ich mich auch bemühte, es gelang mir nicht, die wasserfreie Säure zu erhalten.

Alle Lösungsmittel, aus denen bis jetzt ich oder andere Chemiker die Cholsäure krystallisierten, enthielten weniger Kohlenstoff als die Säure selbst, wodurch es sich auch erklärt, dass bei der Analyse sowohl der nicht getrockneten als auch der bei 125° getrockneten Säure immer Zahlen erhalten wurden, die niedriger waren, als die von der Theorie geforderten. Ich wollte daher die Cholsäure aus einem solchen Lösungsmittel auskrystallisiren, das mehr Kohlenstoff enthielt, indem ich voraussetzte, auf diese Weise höhere Zahlen als die theoretischen zu erhalten. Meine Wahl traf das Phenol, das 76.60 pCt. Kohlenstoff und 6.38 pCt. Wasserstoff enthält. Im Phenol löst sich die Cholsäure beim Erwärmen leicht; wird zu einer solchen Lösung vorsichtig eine bedeutende Menge von Benzol zugesetzt, so fällt das Cholsäurephenolat in ausgezeichneten grossen glänzenden Krystallen aus. die aus Bündeln prismatischer Stäbchen bestehen, welche nach dem Auswaschen mit Benzol vollkommen rein sind und an der Luft sich nicht verändern. Nur nach sehr langem Stehen im Exsiccator ist eine schwache, ganz unbedeutende Verwitterung zu bemerken. Die Analyse der an der Luft getrockneten Krystalle ergab:

Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{42}O_5 + C_6H_6O$
C 71.55	72.09 pCt.
H 9.43	9.30 >

Es ist also um 0.54 pCt. Kohlenstoff weniger erhalten worden. Beim Erwärmen bis auf 120° verlieren die Krystalle Phenol; der Verlust beträgt:

I.	II.	III.	Ber. für $C_{25}H_{42}O_5 + C_6H_6O$
16.44	16.64	16.60	18.82 pCt.

Das Ergebniss ist also ein nicht zu erklärendes Deficit an Phenol, das 1.7 pCt. beträgt.

Beim nachherigen Erwärmen auf 145° findet keine Gewichtsveränderung statt. Die Analyse ergab:

C	70.64 pCt.
H	10.32 >

Die erhaltenen Zahlen sind also wieder niedriger als die theoretischen, jedoch dieselben, die ich bei der Analyse der trockenen Cholsäure des ersten Typus erhielt.

In Anbetracht dieser unerwarteten Resultate stellte ich zuerst Versuche an, um mich zu überzeugen, ob in der That das Cholsäurephenolat vorlag. Zu diesem Zwecke erwärmte ich die Krystalle in dem von mir früher beschriebenen Knierohre (loc. cit. 1046). In dem

gekühlten Theile des Rohres erhielt ich nur Phenol, und dazu so reines, dass dasselbe sofort erstarrte und erst bei 38° schmolz. So dann bestimmte ich den Schmelzpunkt der Phenolatkrystalle; nach dem Trocknen bei 120° schmolzen sie im Capillarrohr bei $190-195^{\circ}$, nicht getrocknet verhielten sie sich sehr merkwürdig: bei 138° schmolzen sie, erstarrten aber sofort darauf und schmolzen wieder erst bei $190-195^{\circ}$. Augenscheinlich zerfallen also die Krystalle bei 138° in Phenol und Cholsäure. Alle diese Erscheinungen lassen sich meiner Ansicht nach nur dadurch erklären, dass die Cholsäure des ersten Typus eine bestimmte Menge von Wasser — $\frac{1}{n} H_2O$ — zurückhält, welche sie weder beim Trocknen auf 145° noch beim Lösen in Phenol oder anderen Lösungsmitteln verliert. Krystallisiert die Säure aus einem Lösungsmittel, mit dem sie sich verbinden kann, so addirt sie nicht ein ganzes Molekül des Lösungsmittels, sondern nur $\frac{n-1}{n}$ desselben, d. h. die Compensation zu dem $\frac{1}{n}$ Molekül Wasser. Die Formel des Phenolats, Alkoholats u. a. muss also durch $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{n} H_2O + \frac{n-1}{n} C_6H_6O$ ausgedrückt werden. Auf Grund der vorhandenen empirischen Daten ist die Grösse von n für das Phenolat leicht zu bestimmen; dieselbe wird, wie leicht zu ersehen, annähernd $n = 8$ sein. In der That erfordert die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8} H_2O + \frac{7}{8} C_6H_6O$:

	Berechnet	Gefunden
Phenol	16.21	16.56 pCt.
C	71.67	71.55 »
H	9.36	9.43 »

Wenn dann beim Trocknen das Phenol entweicht, so bleibt die Säure $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8} H_2O$ übrig, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	70.71	70.64 pCt.
H	9.96	10.32 »

Unter Anwendung derselben Formel für das Alkoholat erhält man: $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8} H_2O + \frac{7}{8} C_2H_6O$, nach welcher:

	Berechnet	Gefunden (Mylius, als Mittel)
C	69.06	68.66 pCt.
H	10.18	10.18 »
Alkohol	8.67	10.80 »

Ich nehme an, dass die von Mylius für den Kohlenstoff erhaltenen Zahlen deswegen niedriger als die theoretischen sind, weil das von ihm analysirte Alkoholat immer einen Ueberschuss an Krystallisationsalkohol enthielt; denn selbst, wenn man seine Formel $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ annimmt, so muss der Verlust beim Trocknen 10.13 pCt.

betrugen. Bei einem Versuche fand Mylius 10.95 pCt., bei einem anderen 10.75 pCt. Mir scheint, dass, ohne den streng empirischen Boden zu verlassen, keine andere Erklärung der unerwarteten That-sachen, die ich bei der Analyse des Phenolats erhielt, aufgefunden werden kann. Die Zusammensetzung der Cholsäure des ersten Typus entspricht also nach dem Trocknen bei 120° immer der Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8}H_2O$, während die Zusammensetzung der Cholsäure des zweiten Typus nach dem Trocknen bei 120° durch die Formel $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$ ausgedrückt wird.

Nach Beendigung der Untersuchung der Cholsäure schritt ich zu der ihrer Salze. Alle Salze der Cholsäure, und zwar die der Alkalien, weisen die Eigenthümlichkeit auf, dass sie etwas mehr Metall und weniger Kohlenstoff enthalten, als die Theorie verlangt, was selbst dann der Fall ist, wenn die Berechnung nach der Formel von Strecker ausgeführt wird. Diese Eigenthümlichkeit hängt, aller Wahrscheinlichkeit nach, von der Eigenschaft der Cholsäure ab, hartnäckig eine geringe Menge von Krystallisierungswasser zurückzuhalten. Ich erinnere daran, dass die Schwefelsäure, die erst bei vor sich gehender Zersetzung $\frac{1}{12}$ Molekül Wasser verliert, diese Eigenschaft auch vielen ihrer Salze verleiht, die Krystallisierungswasser enthalten. Indem aber eine geringe Menge von Wasser zurückgehalten wird, muss eine Erniedrigung im Procentgehalte sowohl des Kohlenstoffs, als auch des Metalles erfolgen; um nun einzusehen, wie ein Ueberschuss an Metall erhalten werden kann, muss die Analogie weiter geführt und daran erinnert werden, dass einige schwefelsaure Salze, z. B. die sogenannten Vitriole geringe Mengen von Basen zurückhalten (siehe Richard Fink, diese Berichte XX, 2106). Also die Zinkvitriollösung enthält nach Digeriren mit Zinkoxyhydrat nicht das neutrale Sulfat, sondern das basische Salz folgender Zusammensetzung: $ZnSO_4 + \frac{1}{16}Zn(OH)_2$. Man kann annehmen, dass die cholsauren Salze sowohl einen gewissen Ueberschuss der Base, als auch einen Rest des Krystallisierungswassers zurückhalten und dass die zurückgehaltenen Substanzen einander vielleicht ebenso compensiren, wie Phenol und Wasser im Phenolate. Auf diese Weise kann dann der in den Salzen gleichzeitig bemerkte Ueberschuss an Metall und Mangel an Kohlenstoff erklärt werden.

Um nicht ohne Beweise zu bleiben, habe ich das Magnesium- und Ammoniumsalz dargestellt und analysirt; bis jetzt waren an diesen Salzen der Cholsäure noch keine Analysen ausgeführt worden. Zur Darstellung des Magnesiumsalzes erwärme ich Cholsäure und einen Ueberschuss an Magnesia mit Wasser; nach dem Filtriren und Eindampfen bis zur Trockne löste ich den Rückstand wieder in absolutem Alkohol und fällte die Lösung durch Aether, wobei aber nur ein sehr geringer und nicht krystallinischer Niederschlag ausfiel. Es

blieb daher nichts übrig, als das nach dem Eindampfen und Trocknen bei 145° erhaltene amorphe Salz zu analysiren.

	Berechnet für C ₂₅ H ₄₁ MgO ₅	Gefunden für C ₂₄ H ₃₉ MgO ₅ (Mg 12)
Mg	2.77	2.86
C	69.28	68.73
H	9.47	9.31

Der erhaltene Ueberschuss an Metall macht etwa 1/8 der theoretischen Menge aus, wodurch theilweise auch der niedrige Gehalt an Kohlenstoff erklärt wird.

Das Ammoniumsalz krystallisiert bekanntlich, wenn zu einer Lösung der Cholsäure in alkoholischem Ammoniak absoluter Aether zugesetzt wird; es fallen hierbei sphärische, aus Nadeln bestehende Drusen aus. Nach Strecker's Angabe erleidet aber das Salz an der Luft leicht Dissociation, woher das Trocknen in einem Exsiccator, der mit etwas Salmiak überschüttete Aetzkali-Stücke enthielt, vorgenommen werden musste. Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₂₅ H ₄₁ O ₅ .NH ₃	Gefunden für C ₂₄ H ₄₀ O ₅ .NH ₃
C	68.34	67.76
H	10.25	10.12

Der Kohlenstoffgehalt nähert sich der Formel von Strecker, doch dies erklärt sich durch einen Ueberschuss im Ammoniakgehalt des Salzes, wovon ich mich durch die weiter angegebenen Versuche überzeugt habe. Zerpulverte tetraedrische Cholsäure wurde im Schiffchen getrocknet und in ein abgewogenes Rohr gebracht, das mit angeschliffenen Hähnen versehen war. Durch dies Rohr wurde trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung, d. h. bis zu constantem Gewichte geleitet. 0.2242 g der getrockneten Säure absorbierten hierbei 0.0147 g Ammoniak oder 6.61 pCt.

Für C₂₅H₄₁O₅ (422) muss die Absorption von NH₃ (17) 4.03 pCt. betragen.

Für C₂₄H₄₀O₅ (408) muss die Absorption von NH₃ (17) 4.16 pCt. betragen.

Wie zu sehen, ist anstatt eines Moleküles Ammoniak 1^{5/8} Moleküle (annähernd) absorbirt worden.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet	
	für C ₂₅ H ₄₁ O ₅ +1 ^{5/8} NH ₃	für C ₂₄ H ₄₀ O ₅ +1 ^{5/8} NH ₃
C	66.58	66.72
H	10.52	10.43

Die Resultate der Analyse nähern sich also mehr der Formel C₂₅H₄₁O₅.

Beim zweiten Versuche wurde die getrocknete und abgewogene Säure im Schiffchen mit starker wässriger Ammoniaklösung angefeuchtet — wobei Auflösung stattfindet — und darauf im oben erwähnten Exsiccator bis zu constantem Gewichte stehen gelassen. 0.2226 g der Säure nahmen um 0.0158 g oder 7.10 pCt. an Gewicht zu. Beim Erhitzen des Salzes auf 115° (5 Stunden lang) schied sich fast alles Ammoniak wieder aus: anstatt 7.10 pCt. betrug der Verlust 6.92 pCt.; zudem begann die Säure zusammenzubacken. Bei 145° (5 Stunden lang) fand ein neuer Verlust statt, so dass der Gesamtverlust 8.18 pCt. betrug, und die Säure war vollständig geschmolzen. Augenscheinlich hatte die Säure nicht nur alles Ammoniak, sondern auch noch alles Krystallisatwasser verloren.

Die Analyse ergab diese Voraussetzung bestätigende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₂₅ H ₄₂ O ₅
C	71.32	71.09 pCt.
H	10.29	9.95 >

Um die Formel der Cholsäure aus den Analysen ihrer Salze abzuleiten, musste ein solches Salz erhalten werden, das: 1. gut krystallisierte, 2. keinen Ueberschuss der Base erhielt und 3. ohne Krystallisatwasser war. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass mit den gewöhnlichen Mineralbasen ein solches Salz nicht erhalten werden kann, griff ich zum Anilin und Toluidin. In beiden ist die Cholsäure beim Erwärmten leicht löslich und beim Versetzen der entstehenden Lösungen mit Benzol scheiden sich schöne Nadeln oder Bündel von Nadeln aus, die nach dem Auswaschen mit Benzol die vollständig reinen Cholsäuresalze des Anilins und Toluidins darstellen. Diese Salze sind sehr beständig und werden nur bei längerem Stehen etwas gelb. Im Exsiccator findet kein Gewichtsverlust statt, beim Erwärmten entweicht nur ein Theil der Base, nicht die ganze, indem wahrscheinlich ein Anilid (resp. Toluid) der Cholsäure entsteht. Das Anilinsalz schmilzt bei 140° und erweicht bei 125°; das Toluidinsalz (Meta) schmilzt zwischen 140—180°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für C ₂₅ H ₄₂ O ₅ .C ₆ H ₇ N	für C ₂₄ H ₄₀ O ₅ C ₆ H ₇ N
C	72.13	72.21	—	72.23	71.85 pCt.
H	9.78	9.70	—	9.51	9.38 >
N	—	—	2.45	2.71	2.79 >

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	für C ₂₅ H ₄₂ O ₅ .C ₇ H ₉ N	für C ₂₄ H ₄₀ O ₅ .C ₇ H ₉ N	
C	72.77	72.87	—	72.59	72.23 pCt.
H	9.76	9.77	—	9.64	9.51 >

Die Analysen-Resultate sprechen augenscheinlich zu Gunsten der Formel $C_{25}H_{42}O_5$.

Die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ wird also sowohl durch die Analysen der Cholsäure selbst als auch durch die ihrer Salze bestätigt. Persönlich war ich schon früher davon überzeugt, wenn aber meine jetzigen Versuche auch andere, noch Zweifelnde zur Annahme meiner Formel veranlassen werden, so will ich die zu meiner Untersuchung verwandte Zeit nicht als verloren betrachten. Die wichtigsten Resultate, die ich erlangt, will ich nun folgendermaßen zusammenstellen:

1. Die wasserfreie Cholsäure besitzt zweifellos die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_5$; in keiner Weise jedoch gelingt es, dieselbe in Krystallen zu erhalten.

2. Die krystallinische Cholsäure erscheint in zwei Modificationen: als Alkoholat und als Hydrat, die sich von einander scharf unterscheiden.

3. Das Alkoholat besitzt die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8}H_2O + \frac{7}{8}C_2H_6O$ (oder eine andere Substanz an Stelle des Alkohols). Beim Trocknen verliert sie leicht Alkohol, aber nicht Wasser, und hat nach dem Trocknen bei $105 - 120^\circ$ die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{8}H_2O$. Dieses $\frac{1}{8}$ Molekül Wasser verliert die Cholsäure selbst nicht bei 145° und auch nicht beim Lösen in einem Lösungsmittel, mit dem sie sich verbindet, z. B. in Phenol. Nur bei der Zersetzung, die bei 160° beginnt, verliert sie dieses Wasser, aber gleichzeitig auch Constitutionswasser, indem sie in das Anhydrid übergeht. Der Schmelzpunkt dieser Modification liegt sowohl, wenn sie getrocknet, als auch nicht getrocknet war, bei 195° .

4. Das Hydrat besitzt die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$; es verliert beim Trocknen nur schwer und auch nicht alles Wasser; bei 120° verliert es nur $\frac{3}{4}$ seines Wassers und hat nach dem Trocknen bei dieser Temperatur die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$. Dieses letztere Wasser verliert die Säure nur bei ihrer Zersetzung, die früher eintritt, als bei der ersten Modification, nämlich schon bei 145° . Der Schmelzpunkt der nicht getrockneten Säure ist $125 - 140^\circ$, der getrockneten $160 - 180^\circ$.

5. Die Salze der Cholsäure mit Mineralbasen besitzen im Allgemeinen die Eigenschaft, ebenso wie die Säure selbst, hartnäckig etwas vom Krystallisationswasser und von der Base zurückzuhalten, wodurch der geringere Kohlenstoffgehalt und der höhere Gehalt an Metall, der Theorie gegenüber, eine Erklärung finden. Die Salze mit einigen organischen Basen besitzen aber diese Eigenschaft nicht; daher geben die Anilin- und Toluidinsalze bei der Analyse die theoretischen Zahlen.