

stanz schon vorher etwas weich und bräunte sich dabei. Knake und Salkowski geben an, daß ihr Präparat gegen 243° unter Zersetzung schmolz.

*p-Oxy-hydridon.*

Das isomere *para*-Derivat scheidet sich aus der nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit, die man von kohligen Rückständen abfiltriert, beim Erhalten in kleinen Krystallchen ab. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper mehrfach aus Alkohol um, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Die Substanz bildet kleine, glänzende Prismen und schmilzt bei 183°. Unsere Präparate blieben etwas gelblich gefärbt und lösten sich auch mit gelber Farbe in Alkalien, doch röhrt diese Färbung vermutlich von Spuren einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung her.

0.1708 g Sbst.: 0.4575 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 73.1, » 5.8.

Die Verbindung ist in allen Mitteln schwerer löslich als das Isomere, namentlich in Äther und Benzol. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

Das Semicarbazon fällt aus Alkohol bei raschem Abkühlen als weißes Krystallpulver aus und schmilzt unter vorhergehender Bräunung bei 223°.

0.1160 g Sbst.: 21.0 ccm N (24°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.5. Gef. N 20.2

Greifswald, Chemisches Institut.

## 252. Hans Fischer: Zur Kenntnis der Lithofellinsäure.

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie zu Innsbruck.]

(Eingegangen am 11. September 1916.)

Vor zwei Jahren sprach ich in einer Notiz über Lithofellinsäure<sup>1)</sup> die Vermutung aus, daß sie eine hydrierte Cholalsäure sei. Inzwischen habe ich die Untersuchung der Säure fortgesetzt, insbesondere die eines Derivates, einer ungesättigten Säure, die schon von Jünger und Klages<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Nach den genannten Autoren entsteht diese neue Säure aus der Lithofellinsäure durch Abspaltung von Äthylalkohol.

<sup>1)</sup> B. 47, 2728 [1914].

<sup>2)</sup> B. 28, 3045 [1895].

Jünger und Klages geben an, daß sie durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Lithofellinsäure mit Barytwasser und nachträglicher Behandlung mit Salzsäure entstehe; trotz vieler Bemühungen aber gelang es mir nicht, die Bedingungen, unter denen die Autoren gearbeitet haben, zu treffen, immer wurde unveränderte Lithofellinsäure zurück erhalten. Sehr glatt dagegen erhielt ich die ungesättigte Säure nach der zweiten Vorschrift der genannten Autoren, nämlich bei der Behandlung der Lithofellinsäure mit Salzsäure in Gegenwart von Alkohol. Hierbei entsteht ein öliges Lacton der Lithofellinsäure, aus dem man nach Jünger und Klages durch Abspaltung von Äthylalkohol dieselbe ungesättigte Säure erhält, wie bei der Behandlung der Lithofellinsäure mit Baryhydrat. Diese Säure soll die Zusammensetzung  $C_{18}H_{30}O_3$  besitzen. Dies ist jedoch nicht der Fall, ihr kommt vielmehr die Formel  $C_{20}H_{34}O_3$  zu, und man bezeichnet sie wohl zweckmäßig in Anlehnung an die Nomenklatur der Gallensäuren als Desoxy-lithofellensäure. Aus der Zusammensetzung dieser Säure folgt rückwärts für die Lithofellinsäure die Formel  $C_{20}H_{36}O_4$ , wie sie auch schon früher<sup>1)</sup> angegeben wurde, wenn man nicht annehmen will, daß eine Absprengung von C-Atomen erfolgt, wofür keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden konnten. Neue Analysen haben mich über die Richtigkeit der Zusammensetzung der Lithofellinsäure im genannten Sinne belehrt. Die Säure hält entweder Krystallwasser oder Krystallalkohol bei  $100^\circ$  im Vakuum hartnäckig zurück, und erst beim Erhitzen auf  $150^\circ$  entweicht dies fest gebundene Lösungsmittel. Dabei erfolgt bereits eine partielle Umwandlung in das Lacton, das in die Vorlage destilliert; dies war auch der Grund, weshalb ich bei den früheren Analysen beim Trocknen nicht über  $100^\circ$  hinausging.

Die bei  $150^\circ$  getrocknete Säure gibt bei der Analyse Zahlen, die gut auf die Formel  $C_{20}H_{36}O_4$  stimmen. Auch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Titration stimmen besser auf die Formel mit 20 C-Atomen. Hiernach kann also die Säure keine hydrierte Cholalsäure sein, was übrigens auch nach den Untersuchungen Wielands und Weils<sup>2)</sup> so gut wie ausgeschlossen ist, und es handelt sich jedenfalls überhaupt nicht um eine Gallensäure, vielmehr ist das Wahrscheinlichste, daß die Säure aus dem Futter der Tiere stammt, vermutlich aus der südamerikanischen Hülsenfrucht Prosopis. Infolge des Krieges ist es mir leider nicht möglich gewesen, solches Pflanzenmaterial zu erhalten, dies soll jedoch möglichst bald nachgeholt werden. Auch die Untersuchung der Lithofellinsäure wie der ungesättigten Säure, die leicht hydrrierbar ist, soll fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Wöhler, A. 41, 131.

<sup>2)</sup> H. 80, 287.

Experimentelles.  
Desoxy-lithofellensäure.

Wie schon erwähnt, ist diese Säure von Jünger und Klages entdeckt worden. Man erhält sie leicht aus dem von den genannten Autoren beschriebenen Lithofello-lacton durch Verseifen mit Barythydrat. Es ist nicht zweckmäßig, das Lacton vorher im Vakuum zu destillieren, da hierdurch partiell eine weitere Veränderung eintritt, und man dann durch Verseifen eine unreine Säure erhält, die einen niedrigeren C-Gehalt aufweist, und auch tiefer schmilzt. Durch öfteres verlustreiches Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser erhält man die Säure rein (Schmp. 174—175°), während Jünger und Klages 152° angeben. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1430 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.1382 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.4089 g CO<sub>2</sub>, 0.1439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (Molgew. 322,27). Ber. C 74.47, H 10.63.  
Gef. » 74.49, 74.59, » 10.57, 10.79.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedepunkts-erhöhungs-Methode in Eisessig ausgeführt: 0.6292 g Sbst. bewirkten in 23.5 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0.26; Molgew. hier-nach 328. — Titration: 0.2004 g wurden in Alkohol gelöst und neutralisierten bei Anwendung von Phenolphthalein 6 ccm *n*-Natron-lauge. Für eine einbasische Säure berechnet sich hieraus das Molekulargewicht 334. In den übrigen Eigenschaften stimmt die Säure mit der von Jünger und Klages durchaus überein.

Lithofellinsäure.

Analysen der bei 150° getrockneten Substanz: 0.1549 g Sbst.: 0.3999 g CO<sub>2</sub>, 0.1491 H<sub>2</sub>O. — 0.1696 g Sbst.: 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.1634 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (Molgew. 340.29). Ber. C 70.53, H 10.66.  
Gef. » 70.41, 70.51, » 10.77, 10.80.

Molekulargewicht gef. 344 (Zahlen siehe B. **47**, 2729 [1914]). — Titration: 0.2080 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indicator 6 ccm *n*-Natronlauge bis zur Rotfärbung. Hier-aus berechnet sich Molgew. 346.