

## Über Latschinoffs Cholekampfersäure.

Von

**Th. Panzer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie in Wien.)  
(Der Redaktion zugegangen am 25. Mai 1906.)

Bei der Oxydation der Cholsäure mit Salpetersäure gelangte ich zu einer in Wasser sehr schwer löslichen, leicht krystallisierenden Säure. Latschinoff<sup>1)</sup> hat unter dem Namen Cholekampfersäure ein Oxydationsprodukt der Cholsäure beschrieben, das in seinen Eigenschaften mit der von mir dargestellten Säure übereinstimmt; nur weichen seine Analysenzahlen ein wenig von den meinigen ab. Latschinoff hat seiner Cholekampfersäure die Formel  $C_{10}H_{16}O_4$  erteilt, die von mir erhaltenen Zahlen stimmen besser auf  $C_{14}H_{22}O_6$ . Obwohl ich die Säure auf anderem Wege erhalten habe als Latschinoff, zweifle ich nicht, daß diese beiden Säuren ein und dieselbe Substanz sind. Ich habe jedoch nicht allzuviel Arbeit auf die einwandfreie Feststellung der Identität der beiden Säuren verwendet; interessanter erschien mir der Abbau der Säure, da er einige Einblicke in die Konstitution der Cholsäure zu gewähren scheint. Es soll daher im folgenden über die mit dieser Säure angestellten Versuche berichtet werden. Diese Versuche haben unter anderem ergeben, daß der Name Cholekampfersäure nicht berechtigt ist; trotzdem habe ich ihn, der Einfachheit halber, hier noch beibehalten.

### Darstellung der Cholekampfersäure.

Die zur Oxydation verwendete Cholsäure war von Herrn mag. pharm. J. Kain nach der Methode von Mylius<sup>2)</sup> aus Ochsen-galle im hiesigen Institute dargestellt worden. Der von

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XII, S. 1518, u. Bd. XIII, S. 1052.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XII.

ihm bestimmte Schmelzpunkt, sowie die von ihm ausgeführten Elementaranalysen hatten die Reinheit des Präparates erwiesen.

250 g dieser Cholsäure wurden in mehreren Portionen in 1250 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,400 eingetragen; unter Wärmeentwicklung trat sofort eine lebhaftere Reaktion ein,<sup>1)</sup> wobei die Cholsäure in Lösung ging. Nachdem die Entwicklung brauner Dämpfe nachgelassen hatte, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade im bedeckten Kolben noch 5 Stunden lang erwärmt, d. h. so lange, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hatte. Gegen das Ende des Erwärmens trübte sich die Flüssigkeit und schied eine weiße Substanz aus. Die Flüssigkeit wurde nun über Nacht in den Eiskasten gestellt, wodurch sich die Ausscheidung beträchtlich vermehrte. Hierauf wurde durch Glaswolle filtriert, abgesaugt und die weiße Substanz an der Luftpumpe mit  $\frac{1}{4}$  l eiskalter Salpetersäure ausgewaschen. Diese weiße Substanz, die unter dem Mikroskope noch keine deutlichen Krystalle erkennen ließ, sondern nur aus radiär gestreiften Kügelchen bestand, wurde mit soviel siedendem Wasser behandelt, daß sie bis auf einige große Öltropfen in Lösung ging; es waren hierzu etwa 30 l Wasser nötig. Von dem Öl wurde heiß abfiltriert.

Dieses Öl erstarrte beim Erkalten zu einer farblosen, krystallinischen, stearinartigen Masse, welche wohl Tappeiners «höhere Fettsäuren»<sup>2)</sup> darstellen dürfte. Mit der Untersuchung dieser Substanz bin ich eben beschäftigt.

Das wässerige Filtrat schied beim Erkalten einen dichten, aus farblosen, langen, feinen Nadelchen bestehenden Rasen ab, der von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser (je 25 bis 30 l) gereinigt wurde. Die Krystalle wurden schließlich abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. So wurden endlich 11,8 g reine Cholekampsäure erhalten. Zu

---

<sup>1)</sup> Ich glaube beobachtet zu haben, daß die Ausbeute an Cholekampsäure um so besser ist, je energischer man die Oxydation verlaufen läßt, d. i. je rascher nacheinander man die einzelnen Portionen Cholsäure in die Salpetersäure einträgt.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 2288.

den folgenden Untersuchungen wurde nun diese reine Säure verwendet. Aus der salpetersauren und aus den wässerigen Mutterlaugen konnten, zum Teile auf umständlichen Wegen, wobei sehr zu statten kam, daß die Säure aus wässriger Lösung durch Bleiessig gefällt wird, noch weitere Mengen Cholekampfersäure gewonnen werden, welche zusammen 4,2 g wogen, so daß die gesamte Ausbeute 6,4% der angewendeten Cholekampfersäure betrug.

#### Eigenschaften und Zusammensetzung der Cholekampfersäure.

Die, wie oben beschrieben, dargestellte reine Cholekampfersäure stellt eine weiße, seideglänzende Krystallmasse dar, welche zum Teile schon bei Betrachtung mit freiem Auge lange Nadeln erkennen läßt und unter dem Mikroskope sich als ausschließlich aus sehr langen, biegsamen, oft wie Tyrosin zu Büscheln gruppierten Nadeln bestehend erweist.

Sie löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, leichter, doch immer noch recht schwer in heißem Wasser, leichter in Alkohol, namentlich in nicht zu konzentriertem (etwa 80%igem), spurenweise in Äther, gut in Eisessig, schwer in kaltem Essigsäureanhydrid, nicht in Benzol und Petroläther, dagegen sehr leicht in verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in verdünntem Ammoniak. Bei der Oxydation der Cholsäure mit Salpetersäure entstehen außerdem noch Säuren, deren Lösungen in verdünntem Ammoniak durch Chlorbaryum oder beim Kochen mit Chlorcalciumlösung gefällt werden. Mit der Untersuchung dieser Säuren bin ich eben beschäftigt. Die Lösung des vorliegenden Präparates der Cholekampfersäure in verdünntem Ammoniak wurde weder durch Chlorbaryum, noch auch durch Chlorcalcium in der Siedehitze getrübt; das Präparat erwies sich also frei von diesen fremden Säuren.

Einen eigentlichen scharfen Schmelzpunkt hat die Cholekampfersäure nicht. Bei raschem Erhitzen im Kapillarrohre bräunt sie sich bei 270° und diese zersetzte Substanz schmilzt dann bei 286° unter Aufschäumen.

Für die Einheitlichkeit des Präparates spricht folgender Versuch:

0,2 g Cholekampfersäure wurden in der nötigen Menge siedenden Wassers gelöst und diese Lösung in einen auf 20° C. gehaltenen Thermostaten gebracht. Nach 3stündigem Verweilen im Thermostaten, wobei wiederholt umgerührt wurde, wurde rasch von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. 39,4708 g des Filtrates lieferten nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 110° 0,0039 g Rückstand. Die auf dem Filter gebliebene Krystallmasse bräunte sich bei raschem Erhitzen im Kapillarrohre bei 270° und schmolz ebenfalls bei 286°.

Die noch übrigen, auf dem Filter gebliebenen Krystalle wurden abermals in der nötigen Menge siedenden Wassers gelöst, die Lösung hierauf wieder durch 3 Stunden im Thermostaten bei 20° C. gehalten. Die ausgeschiedenen Krystalle bräunten sich wieder bei 270° und schmolzen bei 286°. 39,2901 g der abfiltrierten Lösung lieferten 0,0039 bei 110° getrockneten Rückstand.

1 Teil Cholekampfersäure braucht demnach zur Lösung rund 10000 Teile Wasser von 20°.

Latschinoff bestimmte die Löslichkeit der Cholekampfersäure in Wasser von 18° mit 1 : 6797.

Bei der Elementaranalyse wurden solange keine sehr gut übereinstimmenden Zahlen erhalten, als die Substanz bei 110° getrocknet wurde. Als die fein gepulverte Säure jedoch bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure auf konstantes Gewicht gebracht war, lieferte sie bei der Verbrennung gut übereinstimmende Werte. Es wurde deshalb zu allen folgenden quantitativen Bestimmungen die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1756 g Substanz lieferten 0,1194 g Wasser und 0,3755 g Kohlendioxyd, entsprechend 58,32% Kohlenstoff und 7,61% Wasserstoff.
- II. 0,2099 g Substanz lieferten 0,1424 g Wasser und 0,4500 g Kohlendioxyd, entsprechend 58,47% Kohlenstoff und 7,59% Wasserstoff.

Die Verbrennungen, bei welchen die Substanz bei 110° getrocknet wurde, ergaben durchwegs etwas höhere Zahlen für Kohlenstoff und meist etwas niedrigere Werte für Wasser-

stoff. Es scheint also schon bei  $110^{\circ}$  eine teilweise Zersetzung der Substanz, vielleicht Anhydridbildung stattzufinden.

Die Substanz zeigt ausgesprochen saure Eigenschaften: ihre wässrige Lösung färbt blaues Lackmuspapier rot; wird in die wässrige Lösung reines kohlen-saures Baryum eingetragen, so entwickelt sich Kohlendioxyd und es geht Baryum in Lösung, das auch beim Kochen der Flüssigkeit in Lösung bleibt; die Lösungen der Substanz in verdünnten Laugen und in verdünntem Ammoniak scheiden auf Zusatz von Säuren wieder die Säure in langen biegsamen Nadeln aus.

Die Titration mit Lauge (bereitet aus Natrium hydricum e natrio Merck) in heißer wässriger Lösung, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator, ergab folgende Werte:

I. 0,2008 g Substanz verbrauchen 21,0 ccm Lauge (1 ccm Lauge entspricht 0,09897 ccm Normallauge), entsprechend einem Äquivalentgewichte von 96,6.

II. 0,2072 g Substanz verbrauchen 20,2 ccm Lauge (1 ccm Lauge entspricht 0,1032 ccm Normallauge), Äquivalentgewicht: 99,7.

In dem so gebildeten neutralen Natriumsalze kommen demnach auf je ein Natriumatom zwei Sauerstoffatome. Die Säure enthält also außer in Carboxylgruppen keinen anderen Sauerstoff.

Die mit Lauge genau neutralisierte Lösung der Säure wird gefällt durch Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat und Kupfersulfat; die entstehenden Niederschläge sind amorph. Die Lösung wird, wie schon erwähnt, nicht gefällt durch Chlorbaryum und durch Chlorcalcium. Die quantitative Bestimmung des Metallgehaltes in den genannten Niederschlägen versprach keine weiteren Aufschlüsse und wurde daher unterlassen.

Versuche, auf anderem Wege, als durch doppelte Umsetzung, neutrale Salze zu erhalten, schlugen fehl, es entstanden immer Gemenge von sauren Salzen. Dieselbe Erfahrung hatte auch Latschinoff gemacht.

Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure mit Bleiessig, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich in heißem Wasser nicht löst.

Essigsäures Kupfer fällt die wässrige Lösung der Säure nicht.

Die Lösung der Säure in heißem Wasser wurde mit essigsaurem Silber gekocht. Nach einigen Minuten hatte sich ein weißer, flockiger Niederschlag gebildet, der zum Teile aus mikroskopisch kleinen kurzen Nadelchen bestand; beim Erkalten der Flüssigkeit löste er sich nicht auf. Da kein brauchbares Lösungsmittel gefunden wurde, konnte er nicht umkrystallisiert werden. 0,2039 g dieser Silberverbindung hinterließen bei vorsichtigem Veraschen 0,0960 g Silber, entsprechend 47,08% Silber. Das hieraus berechnete Äquivalentgewicht 122<sup>1)</sup> spricht dafür, daß der Niederschlag aus einem Gemenge saurer Salze bestanden hat.

Eine Lösung der Säure in heißem Wasser wurde mit einem Überschusse von reinem Baryumcarbonat (durchwegs in Platingefäßen durch Fällung von heißem, aus wiederholt umkrystallisiertem Baryumhydroxyd dargestelltem Barytwasser mit Kohlendioxyd gewonnen) eine halbe Stunde lang gekocht. Hierauf wurde von dem ungelösten Baryumcarbonat abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Abdampfrückstand zeigte nur Andeutungen einer krystallinischen Struktur. 0,3475 g dieses Rückstandes lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2281 g Baryumsulfat. Berechnet man hieraus das Äquivalentgewicht (110,43), so ersieht man, daß die Reaktion nicht bis zur vollkommenen Neutralisation der Säure gediehen war. Längeres Kochen der Säure mit Baryumcarbonat lieferte keine besseren Resultate.

Haben diese Versuche zwar nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, so ergeben sie doch das eine, daß die Säure imstande ist, saure Salze zu bilden, und daher nicht einbasisch, sondern mehrbasisch ist. Latschinoff nimmt an, daß die Cholekämpfersäure zweibasisch sei.

Könnte auch wegen der Dissoziation nicht erwartet werden, daß durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann das Molekulargewicht der Säure genau festgestellt werde, so ergab doch die kryoskopische Untersuchung, daß die Säure mehr als zweibasisch sein muß. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln konnte nur Eisessig in Betracht kommen.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Tabelle auf S. 198.

0,4007 g Substanz in 20,8711 g Eisessig gelöst zeigten eine Gefrierpunkts-erniedrigung von  $\tau = 0,285$ ; hieraus berechnetes Molekulargewicht: 256.

Infolge von Dissoziationserscheinungen ist zweifellos diese Zahl etwas zu niedrig. Die Säure scheint demnach dreibasisch zu sein. Gestützt wird diese Annahme durch die später zu beschreibenden Versuche, ein Anhydrid darzustellen, zur Gewißheit wird sie durch die Zusammensetzung des aus der Säure dargestellten Kohlenwasserstoffs.

Zum Vergleiche der gefundenen Analysenwerte mit den eingangs erwähnten Formeln möge folgende Zusammenstellung dienen:

	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Berechnet
	für $C_{14}H_{22}O_6$	I.	II.	für $C_{10}H_{16}O_4$	für $C_{15}H_{24}O_6$
C . . . . .	58,71 %	58,32 %	58,47 %	59,96 %	59,96 %
H . . . . .	7,75 %	7,61 %	7,59 %	8,06 %	8,06 %
Äquivalentgewicht .	95,392	96,6	99,7	100,064	100,064
Molekulargewicht .	286,176	256,0	—	200,128	300,192

Am besten können die Resultate mit der Formel  $C_{14}H_{22}O_6$  in Einklang gebracht werden.

Welche der drei Formeln man aber auch der Säure zuerkennen mag, es fehlen immer zwei Wasserstoffatome auf eine gesättigte aliphatische Verbindung. Um nun die Möglichkeit einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome auszuschließen, wurden folgende zwei Versuche angestellt:

Eine Probe der Säure wurde fein gepulvert und mit einer sehr verdünnten Lösung von Brom in Chloroform geschüttelt; die Farbe der Bromlösung veränderte sich nicht.

Eine zweite Probe der Säure wurde in verdünnter Soda-lösung gelöst und diese Lösung mit einer sehr geringen Menge von Kaliumpermanganat versetzt; auch nach einer Stunde blieb die Flüssigkeit klar und rosa gefärbt.

Eine doppelte Bindung besteht demnach nicht.

Die Säure ist recht resistent gegen Reagenzien, namentlich gegen Oxydationsmittel.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Diese Lösung kann mäßig erhitzt werden, ohne daß die Substanz verändert wird, sie scheidet sich aus dieser vielmehr auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Wird die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure jedoch bis nahe zum Siedepunkt der letzteren erhitzt, so tritt Verkohlung auf.

Wird die Cholekampfersäure mit Salpetersäure behandelt, so wird sie selbst in der Siedehitze nicht weiter verändert.

Ein Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und Kalisalpeter griff sie nicht an. Eine Probe der Säure wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit Kaliumchlorat und rauchender Salzsäure erwärmt, bis das entstandene Chlor vertrieben war, nach dem Erkalten wurde filtriert und das Ungelöste mehrere Stunden lang mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Als hierauf die Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft wurde, blieb unveränderte Cholekampfersäure zurück.

Versuche, ein inneres Anhydrid darzustellen.

Diese Versuche wurden in doppelter Absicht unternommen; zunächst sollten sie eine Substanz liefern, welche sich zur kryoskopischen Untersuchung besser eignet, als die Säure, und dann mußte sich an dem Anhydrid erkennen lassen, ob die Säure zwei- oder dreibasisch ist; denn das innere Anhydrid einer dreibasischen Säure mußte noch saure Eigenschaften zeigen.

0,2 g Cholekampfersäure wurden mit 20 g Acetylchlorid 9 Stunden lang am eingeschliffenen Rückflußkühler erhitzt, es erfolgte nur anfangs spurenweise Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, nicht mehr, als der Hygroskopizität des gläsernen Apparates zugeschrieben werden mußte; die Cholekampfersäure blieb unverändert.

0,5 g Cholekampfersäure wurde mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre durch 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten blieb die Flüssigkeit klar und war nur schwach gelb gefärbt. Sie wurde im Vakuum über Ätzkali bei etwa 40° verdunsten gelassen. Der Verdunstungsrückstand war



gelblich, amorph. Er war schwer löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, unlöslich in Benzol. In allen genannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzol, war er viel leichter löslich als die Cholekampfersäure, er dürfte deshalb keine bedeutenden Mengen dieser Säure mehr enthalten haben.

Ein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel wurde nicht gefunden. Da keinerlei Garantie für die Einheitlichkeit des Rückstandes sich bot, wurde von einer Elementaranalyse abgesehen; es wurde nun folgender Versuch angestellt.

Der Rückstand wurde nochmals in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung abermals im Vakuum über Ätzkali bei  $40^{\circ}$  verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde fein zerrieben und blieb mehrere Wochen lang im Vakuum über Ätzkali stehen. Nachdem schon durch längere Zeit jeder stechende Geruch verschwunden war, wurde das Pulver in absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Phenolphthalein mit Lauge titriert. 0,0870 g des Pulvers verbrauchten 5,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallauge, also mehr als durch trotzdem noch anhaftende Essigsäure oder durch Beimengung von unveränderter Cholekampfersäure zu einem neutral reagierenden Produkt unter Berücksichtigung der oben angeführten Löslichkeitsverhältnisse erklärt werden könnte, weniger, als der Menge von 0,0870 g Cholekampfersäure entsprechen würde. Es liegt also ein Gemenge vor, das Anhydride mit noch sauren Eigenschaften enthält.

Darstellung eines Kohlenwasserstoffs durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Cholekampfersäure.

5 g Cholekampfersäure wurden mit 25 g ausgeglühtem, reinem Natronkalk in einem Achatmörser zerrieben und innig gemengt. Dieses Gemisch wurde unter Anwendung von ausgeglühten Asbestpfropfen in eine Röhre aus schwerschmelzbarem Glas eingefüllt, an deren Ende eine Ente aus demselben Glase angeschmolzen war. Das noch freie Ende der Ente war zugeschmolzen. Die Röhre wurde nun mit der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt, vor der Pumpe zugeschmolzen, und hierauf

in einem Verbrennungsofen eben nur soweit erhitzt, daß neben ein wenig Wasser Tropfen einer schwach gelblichen, öligen Flüssigkeit übergangen. (Vorsicht!) Die Ente wurde dabei in Eiswasser gekühlt. Als nach dem Erkalten die Röhre geöffnet wurde, entwich daraus ein mit kaum leuchtender Flamme brennendes Gas, vermutlich Wasserstoff.

Die ölige Flüssigkeit, welche auf dem mit übergegangenen Wasser schwamm, wurde mit einer Kapillarpipette abgehoben, sie wog 1,2 g, mit Chlorcalcium entwässert und nach dem Abgießen vom Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Nach einem kaum nennenswerten Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 220 und 230° C. über, hierauf stieg die Temperatur so rasch, daß das auf 300° geeichte Thermometer platzte.

Dieser hochsiedende Rückstand reichte gerade für eine Elementaranalyse aus.

0,0652 g Substanz lieferten 0,2161 g Kohlendioxyd und 0,0602 g Wasser, entsprechend 89,9% Kohlenstoff und 10,3% Wasserstoff.

Er bestand demnach aus Kohlenwasserstoffen.

Der zwischen 220 und 230° siedende Anteil wurde nochmals fraktioniert. Bis auf einen verschwindenden Vorlauf und Rückstand destillierte nun die ganze Fraktion konstant bei 227° (unkorr.) über.

Der derart gereinigte Kohlenwasserstoff wog 0,7 g, war eine schwach gelbe, grünlich fluoreszierende Flüssigkeit, etwa von der Konsistenz des Xylols, schwamm auf Wasser und zeigte einen zum Teil an Petroleum, zum Teil an Xylol erinnernden Geruch. Er wurde gleich nach der Darstellung in mehrere kleine gewogene Glaskügelchen eingeschmolzen und bis zur weiteren Untersuchung im Dunklen aufbewahrt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1430 g Substanz lieferten 0,1397 g Wasser und 0,4652 g Kohlendioxyd, entsprechend 88,72% Kohlenstoff und 10,93% Wasserstoff.

Bei der kryoskopischen Untersuchung zeigten 0,0991 g Substanz in 10 g Benzol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\tau = 0,345^\circ$ , entsprechend einem Molekulargewichte von 146,5.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89,12 %	88,72 %
H	10,88 %	10,93 %
Molekulargewicht	148,128	146,5

Die Formel  $C_{11}H_{16}$  scheint demnach sicher zu stehen; sie enthält um 8 Wasserstoffatome weniger als ein Paraffin mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Der Nachweis, ob der Kohlenwasserstoff Brom addiert oder nicht, konnte nicht auf einfachem Wege geführt werden; denn als eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform mit einer sehr verdünnten Auflösung von Brom in Chloroform versetzt wurde, zeigten sich ähnliche Farbenveränderungen, wie wenn einer Lösung von Cholesterin in Chloroform Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure zugefügt werden. Vermutlich waren dem Kohlenwasserstoff noch Spuren einer Substanz beigemischt, welche diese Farbenreaktion zeigt, oder sollten die Bromsubstitutionsprodukte die Farbenreaktion bedingen?

Zur Lösung der aufgeworfenen Frage mußte daher die Methode von Parker Mc. Ihiney<sup>1)</sup> angewendet werden.

0,2268 g Substanz verbrauchten zur Titrierung des überschüssigen Broms 27,8 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,10013 ccm Normal), zur Titrierung des gebildeten Bromwasserstoffs 27,0 ccm Thiosulfat, während die Kontrollprobe 83,7 ccm Thiosulfat erforderte. Es würden demnach 1,9 ccm Thiosulfat auf addiertes Brom zu rechnen sein, wohl eine bei der nicht ganz einwandfreien Versuchstechnik zu vernachlässigende Menge, zumal da eine einzige Doppelbindung eine Differenz von 30,7 ccm Thiosulfat erfordern würde. Der Kohlenwasserstoff addiert demnach kein Brom, er muß also ein Homologes des Benzols sein.

Aus dem Angeführten ergibt sich daher, daß auch die Cholekampsäure einen Kohlenstoffring enthält, und da sie nur um zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als einer gesättigten Verbindung der aliphatischen Reihe zukommen, einen sechsfach hydrierten Benzolring. Damit stimmt überein, daß auch die Cholekampsäure kein Brom addiert.

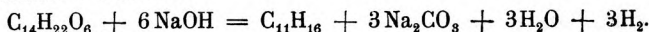
Der hydroaromatische Ring der Cholekampsäure ist demnach bei der Destillation mit Natronkalk in den Benzolring übergegangen, es sind unter Abspaltung von Wasserstoffatomen

<sup>1)</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berlin 1903.

Doppelbindungen entstanden. Analoga hierzu sind die Entstehung von Inden aus Hydrindencarbonsäure und von Naphtalin aus Tetrahydronaphtalindicarbonsäure usw. Mit der Abspaltung je einer Carboxylgruppe scheint also die Entstehung je einer Doppelbindung Hand in Hand zu gehen; daher bei der Cholekämpfersäure drei Doppelbindungen, weil drei Carboxylgruppen abgespalten wurden.

An die Möglichkeit der Entstehung des Ringes durch Pyrokondensation ist wohl bei dem Fehlen von Stickstoff und bei der angewendeten, verhältnismäßig niedrigen Temperatur kaum zu denken.

Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus der Cholekämpfersäure kann demnach durch folgende einfache Gleichung versinnlicht werden:



Der in der Gleichung aufgeführte elementare Wasserstoff scheint, wie schon erwähnt, beim Öffnen der Röhre nachgewiesen zu sein.

Oxydationsversuche mit dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ .

Die chloroformhaltige Flüssigkeit, welche bei der oben beschriebenen Untersuchung, ob der Kohlenwasserstoff Brom addiere oder nicht, erhalten wurde, die also Bromsubstitutionsprodukte des Kohlenwasserstoffs enthalten mußte, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt; nach dem Vertreiben des Chlors wurde die entstandene harzige Masse aus der wässrigen Flüssigkeit herausgenommen, mit Wasser ausgewaschen und mit Salpetersäure in ein Rohr eingeschlossen.

Zugleich wurde auch die noch verfügbare Menge des Kohlenwasserstoffs, etwa 0,1 g, mit Salpetersäure in ein Rohr eingeschlossen.

Beide Röhren wurden durch 5 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt. Als sie nach dem Erkalten geöffnet wurden, entwichen reichlich braune Dämpfe, ein Zeichen, daß eine Oxydation stattgefunden hatte. Die beiden Flüssigkeiten wurden nun getrennt voneinander durch Abdampfen auf dem Wasserbade von der Salpetersäure

befreit, die Rückstände mit wenig Wasser ausgekocht, die Lösungen heiß filtriert; es war nur ein wenig Harz ungelöst geblieben. Die Lösungen schieden beim Erkalten keine Krystalle (etwa aus Phtalsäure bestehend) aus. Die Lösungen wurden nunmehr auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; die vollkommen trockenen Abdampfrückstände, sowie die beiden in Wasser ungelöst gebliebenen Rückstände wurden in Eprouvetten mäßig erhitzt. In keinem Falle entstand ein krystallinisches Sublimat (Benzoessäure oder Phtalsäureanhydrid).

Es ist daher zu vermuten, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{16}$  weder eine, noch zwei, sondern mehr Seitenketten, mindestens aber drei enthält, und daß ebenso in der Cholekampfersäure mindestens drei Seitenketten sich vorfinden.

An der Fortführung dieser Oxydationsversuche hindert mich der Mangel an Material. Zwei in der oben beschriebenen Weise durchgeführte Destillationen mit Natronkalk, wobei je 4 g Cholekampfersäure verwendet wurden, endeten mit Explosion, vermutlich infolge Überhitzung der Röhren; ich muß daher diese Versuche verschieben, bis neue Cholsäure dargestellt ist.

---

Aus den beschriebenen Versuchen hat sich also ergeben, daß die Cholekampfersäure ein Derivat des Hexahydrobenzols ist, und daß aus ihr durch Destillation mit Natronkalk ein Kohlenwasserstoff entsteht, der ein Homologes des Benzols ist. Es liegt kein Grund vor, welcher der Schlußfolgerung widerspräche, daß auch in der Cholsäure, durch deren Oxydation die Cholekampfersäure gewonnen wurde, der Ring des Hexahydrobenzols enthalten ist.

Die Annahme Pregls,<sup>1)</sup> die er auf Grund refraktometrischer Untersuchungen ausgesprochen hat, daß nämlich die Cholsäure den hydroaromatischen Verbindungen beizuzählen sei, gewinnt somit durch meine Versuche breitere Basis.

Wie schon erwähnt, werden diese Untersuchungen fortgesetzt.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XLV, S. 166.

---