

HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

E. ABDERHALDEN-Halle, SVANTE ARRHENIUS-Stockholm, G. v. BUNGE-Basel, A. ELLINGER-Frankfurt a. M., G. EMBDEN-Frankfurt a. M., H. EULER-Stockholm, H. FISCHER-Wien, R. GOTTLIEB-Heidelberg, W. v. GULEWITSCH-Moskau, O. HAMMARSTEN-Upsala, S. G. HEDIN-Upsala, V. HENRIQUES-Kopenhagen, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, O. KESTNER-Hamburg, F. KNOOP-Freiburg i. Br., L. KREHL-Heidelberg, Wm. KÜSTER-Stuttgart, CARL TH. MÖRNER-Upsala, F. v. MÜLLER-München, J. P. PAWLOW-St. Petersburg, C. A. PEKELHARING-Utrecht, F. PREGL-Graz, W. E. RINGER-Utrecht, E. SALKOWSKI-Berlin, M. SIEGFRIED-Leipzig, S. P. L. SÖRENSEN-Kopenhagen, H. STEUDEL-Berlin, H. THIERFELDER-Tübingen, H. WIELAND-München, R. WILLSTÄTTER-München, A. WINDAUS-Göttingen, E. WINTERSTEIN-Zürich,
R. v. ZEYNEK-Prag

herausgegeben von

A. KOSSEL,

Professor der Physiologie in Heidelberg.

Einhundertundachter Band:

Sechstes Heft.

(Schluß des Bandes.)

(Ausgegeben am 15. Januar 1920.)

BERLIN und LEIPZIG 1920

VEREINIGUNG WISSENSCHAFTLICHER VERLEGER
WALTER DE GRUYTER & Co.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

**EINHUNDERTUNDACHTER BAND
SECHSTES HEFT.**

Inhalt.	Seite
Wieland, Heinrich und Albert Kulenkampff. Untersuchungen über die Gallensäuren. VI. Mitteilung. Beiträge zum Abbau der Desoxybiliansäure	295
Wieland, Heinrich. Untersuchungen über die Gallensäuren. VII. Mitteilung. Zur Kenntnis der Choloidansäure	306

Für die nächsten Hefte sind Arbeiten eingegangen von:

O. Riesser und P. Rona, E. Salkowski (2), H. v. Euler und
J. Laurin.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden von 6 Hefen. Preis des Bandes 25 Mark.

Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in der Regel am Schluß des Hefes und außerhalb der Reihenfolge des Eingangsdatums mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 40 Mark. Von jeder Arbeit werden dem Verfasser 75 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

In bezug auf die Rechtschreibung der Fachausdrücke sind bis auf weiteres die Publikationen der Deutschen chemischen Gesellschaft maßgebend. In zweifelhaften Fällen wird der etymologische und internationale Standpunkt vor dem phonetischen bevorzugt.

Untersuchungen über die Gallensäuren.
VI. Mitteilung.
Beiträge zum Abbau der Desoxybiliansäure.

Von
Heinrich Wieland und Albert Kulenkampff.

(Aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.)
(Der Redaktion zugegangen am 26. November 1919.)

Die Desoxybiliansäure, früher als „Cholansäure“ bezeichnet¹⁾, ist als Oxydationsprodukt der Desoxycholsäure von Latschinoff²⁾ erkannt worden, nachdem sie zuerst von Tappeiner beim oxydativen Abbau nicht reiner Cholsäure aufgefunden worden war³⁾. Ihre Formel $C_{24}H_{36}O_7$ ist in neuerer Zeit mit Sicherheit dahin aufgelöst worden, daß sie drei Carbonylgruppen und eine Ketogruppe enthält⁴⁾, daß ihr ferner drei cyclische Systeme angehören, da der Stammkohlenwasserstoff der gesättigten Säure $C_{24}H_{44}$ sich um drei Wasserstoffmoleküle vom offenen Paraffin unterscheidet. Die bisher geübte Methode der präparativen Darstellung der Desoxybiliansäure bedient sich des Permanganats als Oxydationsmittel. Daneben wird in stark zurücktretender Menge eine isomere Säure, die Isodesoxybiliansäure, die frühere Isocholansäure gebildet, die man ebenfalls als Ketotricarbonsäure aufzufassen hat. Über das Isomerieverhältnis der beiden Säuren liegen keine Erfahrungstatsachen vor; in letzter Zeit hat Borsche die Vermutung ausgesprochen, Desoxybiliansäure und Isodesoxybiliansäure könnten Stereoisomere sein⁵⁾.

¹⁾ Zur Nomenclatur siehe H. 106,

²⁾ B. 18, 3039 (1885).

³⁾ A. 194, 231 (1878).

⁴⁾ M. Schenck, H. 69, 388.

⁵⁾ B. 52, 342 (1919).

Wir haben gefunden, daß sich Desoxycholsäure durch rauchende Salpetersäure unter Bedingungen, die im Versuchs- teil näher ausgeführt sind, mit ausgezeichneter Ausbeute leicht und glatt zur Desoxybiliansäure oxydieren läßt. Diese be- queme Zugänglichkeit des Materials hat uns veranlaßt, den Abbau des Gallensäuremoleküls von der Desoxybiliansäure aus in Angriff zu nehmen. Wir berichten hier über die ersten Ergebnisse, da der Eine von uns sich an der Fortsetzung der Untersuchung nicht mehr beteiligen kann. Der weitere Ein- griff von Salpetersäure hat in das Arbeitsgebiet der nach- folgenden Abhandlung geführt und findet dort seine Besprechung. Hier behandeln wir den Weg des sukzessiven Abbaus mit Hilfe einer Methode, die bei Abbaureaktionen in der Terpenreihe und in letzter Zeit von Windaus bei Polycarbonsäuren des Cholesterins mit Erfolg geübt worden ist¹⁾, die wir aber wesentlich vereinfacht haben. Durch Destillation im Hoch- vakuum können wir Desoxybiliansäure — und gleichermaßen auch andere mehrbasische Säuren der Gruppe — quantitativ in ihr unter diesen Umständen flüchtiges Umwandlungsprodukt neben Kohlendioxyd und Wasser zerlegen. Bei dem bisher gebräuchlichen, von Blanc²⁾ ausgebauten Verfahren hat man die Säure erst mit Essigsäureanhydrid, unter Umständen im Ein- schlußrohr, erhitzt und dieser Behandlung die Destillation im ge- wöhnlichen Vakuum folgen lassen. Damit wäre man bei den hier auftretenden schwer flüchtigen Reaktionsprodukten nicht zum Ziel gekommen. Zur Erzeugung des Hochvakuums diente uns die letztthin beschriebene Dampfstrahlvakuumpumpe von Volmer³⁾, die nun seit nahezu einem Jahr fast ohne Unterbrechung täglich bei uns im Betrieb steht und die uns auch für andere Zwecke (Trocknen von Substanzen u. dgl.) unentbehrlich geworden ist.

Die Zersetzung von Polycarbonsäuren in der Hitze bei Temperaturen bis über 300°, wie wir sie anwenden, kann, ab- hängig von der gegenseitigen Stellung der Carboxylgruppen, zu folgenden Ergebnissen führen.

¹⁾ Windaus u. Dalmer B. 52, 162 (1919).

²⁾ C. r. 144, 1356 (1907).

³⁾ B. 52, 804 (1919).

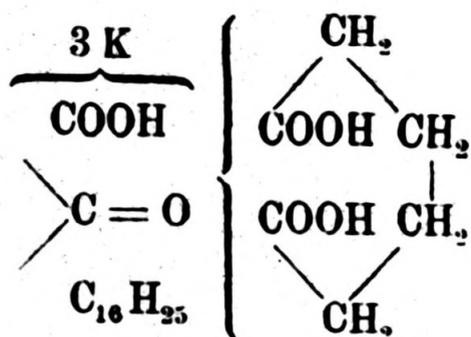
1. Bei der Malonsäure-Stellung (1,3) zweier Carboxyle wird, meist schon bei tieferer Temperatur, einfach Kohlendioxyd abgespalten (Typus der Malonsäure).
2. Bei 1,4- und 1,5-Stellung bildet sich unter Wasserabspaltung ein Säureanhydrid (Typus der Bernsteinsäure).
3. Bei 1,6-, 1,7- und weniger glatt auch bei 1,8-Stellung der Carboxylgruppen entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser das um ein Kohlenstoffatom ärmere zyklische Keton¹⁾ (Typus der Adipinsäure).
4. Über das Verhalten weiter entfernter Carboxylgruppen liegen keine generellen Erfahrungen vor. Im Bereich unserer Untersuchung ergab sich bis jetzt, daß Carboxyle, die außerhalb der unter 1, 2, 3 zusammengefaßten Beziehungen stehen, bei dem Erhitzungsprozeß intakt bleiben.

Die Methode, die wir anwenden, verläuft so glatt, daß wir schon aus dem quantitativ bestimmten Gewichtsverlust bei der Destillation Schlüsse auf die Natur des Reaktionsprodukts ziehen können.

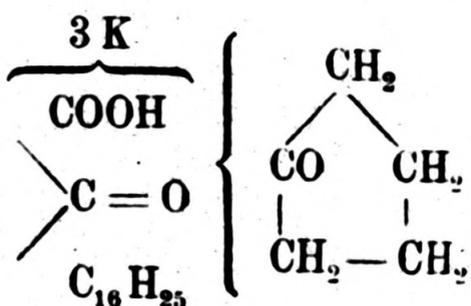
Die Desoxybiliansäure verliert je ein Molekül Kohlendioxyd und Wasser, gehört also zur Gruppe 2. Die gemäß der Gleichung $C_{24}H_{36}O_7 - (CO_2 + H_2O) \longrightarrow C_{23}H_{34}O_4$ entstandene Verbindung ist eine einbasische Säure, in der die alte Ketogruppe um eine zweite, neue vermehrt ist. Wie schon der Bildungsprozeß anzeigt, muß ein neuer Ring entstanden sein; der zu $C_{24}H_{34}O_4$ gehörige Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{40}$ hat 4 Moleküle Wasserstoff weniger als das Paraffin $C_{23}H_{48}$, enthält also 4 Ringe. Die Bildung der Desoxybiliansäure aus Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$, einer Dioxycholansäure mit zwei sekundären Alkoholgruppen, führt über die zugehörige Diketosäure, die Dehydrodesoxycholsäure $C_{24}H_{36}O_4$, deren beide Ketogruppen auf Grund des in der folgenden Abhandlung

¹⁾ Vgl. O. Aschan, Ber. 45, 1603 (1915). — Windaus, B. 52, 162 (1919).

erbrachten Beweises in Ringen liegen. Ein Ring der Dehydrodesoxycholsäure wird beim Übergang in Desoxybiliansäure gesprengt; aus $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ entstehen 2 Carboxylgruppen. Das Ergebnis der Destillation der Desoxybiliansäure sagt uns, daß dieser Ring mindestens sechsgliedrig sein muß, alle Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß er sechsgliedrig sein wird. Wir kommen damit zu folgender Auflösung der Desoxybiliansäure-Formel¹⁾:



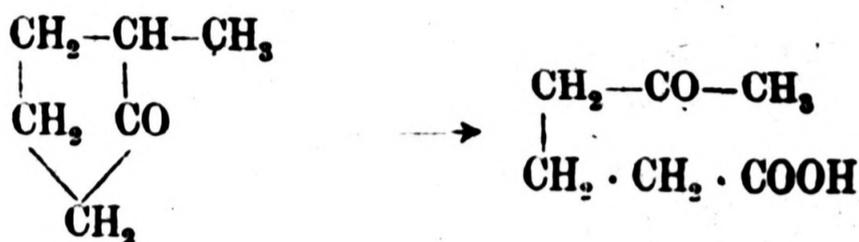
aus der die nachstehende für die Brenzdesoxybiliansäure, wie wir die neue Diketosäure nennen, ohne weiteres hervorgeht.



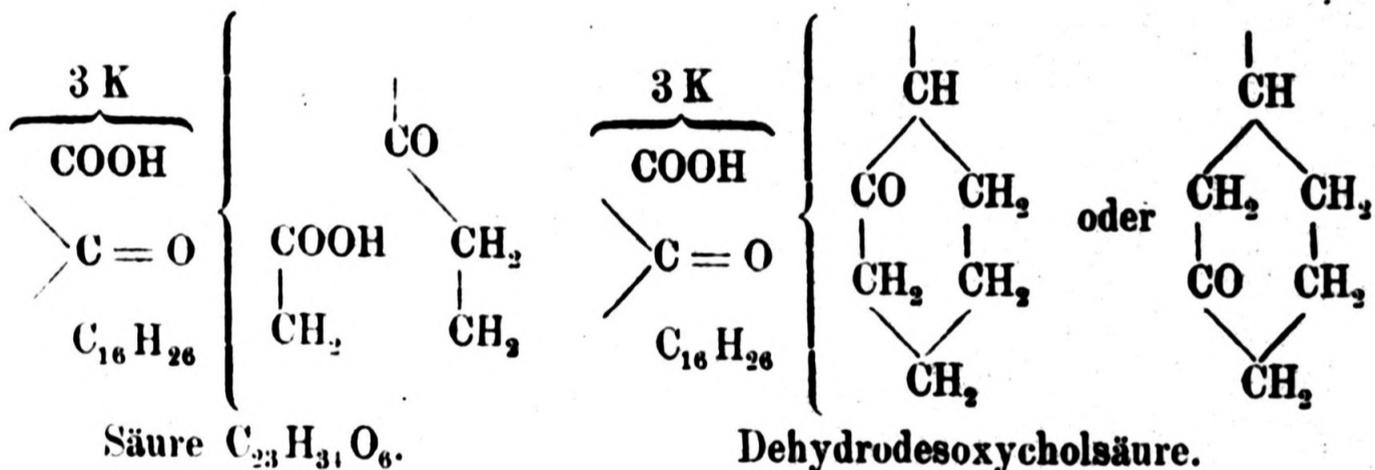
Brenzdesoxybiliansäure läßt sich mit Permanganat glatt weiter oxydieren zu einer Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$; sie ist zweibasisch und muß darum die beiden übrigen Sauerstoffatome als Keto-
gruppen enthalten. Dem ihr zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{23}\text{H}_{42}$ fehlen 3 Moleküle Wasserstoff zum Paraffin; also ist wieder ein Ring aufgespalten worden. Es ist nicht sicher, daß dies der in der Brenzdesoxybiliansäure neugebildete Fünfring ist; es könnte auch der von Anfang an intakt gebliebene, C=O-haltige Ring in Frage kommen. Da aber Desoxybiliansäure von Permanganat sehr schwer, erst in der Siedehitze angegriffen wird, hier aber der Eingriff viel leichter erfolgt,

¹⁾ Es erscheint uns zweckmäßig, das Vorhandensein eines Ringes in der aufgelösten Formel durch ein über einer Klammer stehendes K (Kappa, von κύκλος 'der Ring') zum Ausdruck zu bringen. Auch das Ausdrucksvermögen der gewöhnlichen Formel dürfte durch diesen einfachen Zusatz gewinnen. Cholsäure wäre zu schreiben: $\underbrace{4 \text{ K}} \text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$.

halten wir uns berechtigt, den Fortgang der Reaktion in den neugebildeten Fünfring zu verlegen. Ein zyklisches Keton liefert aber bei der oxydativen Aufspaltung eine Ketocarbonsäure, wenn der ursprünglichen Carbonylgruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom benachbart steht. So hat Wallach α -Methylcyclopentanon zur γ -Acetylbuttersäure aufgespalten)¹:



Auf diesem Beispiel fußend, dürfen wir annehmen, daß auch der in der Brenzdesoxybiliansäure vermutete Cyclopentanonring auf einer Seite der Ketogruppe tertiär substituiert ist. Daraus leiten sich für das Oxydationsprodukt der Brenzdesoxybiliansäure und rückwirkend für Dehydrodesoxycholsäure die folgenden aufgelösten Formeln ab:



Die Isodesoxybiliansäure.

Bei der vorsichtigen Oxydation von Desoxycholsäure mit rauchender Salpetersäure läßt sich neben dem Hauptprodukt, der Desoxybiliansäure, ihr Isomeres in einer Menge von etwa 10% der eingesetzten Desoxycholsäure gewinnen. Dadurch werden die früheren Ausbeuten um das 3–4fache übertroffen. Über die Natur der Isomerie, die ja auch von der Cholsäure ausgehend in der Biliansäure und Isobiliansäure in Erscheinung tritt, hat man noch keine sichere Erkenntnis. Wir hofften, ihr durch die Hitzezersetzung der Säure näherzukommen und haben in der Tat durch Destillation der Isodesoxybilian-

¹) A. 331, 324 (1902).

säure im Hochvakuum in glatter Spaltung ein gleichartiges isomeres Reaktionsprodukt erhalten, wie von der Desoxybiliansäure aus, eine Diketocarbonsäure $C_{23}H_{34}O_4$.

Die Oxydation dieser Brenzisodesoxybiliansäure mit Permanganat verläuft aber anders, als bei der Brenzdesoxybiliansäure. Eine mit der dort erhaltenen Säure $C_{23}H_{34}O_6$ isomere Säure hat sich hier nicht gewinnen lassen. Wieweit diese Befunde geeignet sind, zur Frage der Isomerie der beiden Ausgangssäuren beizutragen, wird im Zusammenhang mit anderen hierher gehörigen Beobachtungen in der nachfolgenden Abhandlung (S. 314) besprochen werden.

Versuche.

Die Darstellung der Desoxybiliansäure.

94 g zweimal aus Eisessig umkristallisierte Desoxycholsäure („Eisessigcholeinsäure“) = 81 g $C_{24}H_{40}O_4$ werden im Verlauf von 30 Minuten in kleinen Anteilen in 350 ccm gelbe rauchende Salpetersäure (D 1,52) eingetragen. Das in Eis stehende Gefäß, am besten ein weiter Erlenmeyerkolben von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt wird bei jeder Zugabe kräftig umgeschüttelt. Die Innentemperatur soll 32° nicht übersteigen, aber auch nicht erheblich unter diesen Punkt herabsinken. Es findet jedesmal kräftige Reaktion unter Aufbrausen und NO_2 -Entwicklung statt; die Desoxycholsäure soll sofort in Lösung gehen. Man hüte sich, die Umsetzung allzu sehr zu mäßigen. Nach dem Eintragen der Säure geht eine schwache Gasentwicklung noch weiter, man läßt noch 15 Minuten ohne Kühlung stehen und gießt dann langsam nach und nach 650 ccm Wasser ein, wobei sich infolge der Zersetzung der gelösten nitrosen Gase die Reaktionslösung stark erwärmt. Schon in der Hitze während der Wasserzugabe scheidet sich das Produkt schön kristallisiert aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen. Dabei scheiden sich aus den Mutterlaugen 5–7 g fast reine Isodesoxybiliansäure aus. Das trockene, schneeweiße Rohprodukt wiegt 74–80 g, das sind insgesamt annähernd 90% der Theorie. Die Rohsäure

wird aus der 25fachen Menge kochenden Eisessigs umkristallisiert und sofort in großen glänzenden Prismen rein erhalten. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis auf 100 ccm wird ihr fast alle Desoxybiliansäure in nahezu reiner Form entzogen. Ausbeute 60 g. Der Rest wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 20 ccm Alkohol ausgekocht, der Isodesoxybiliansäure leicht löst, Desoxybiliansäure aber ungelöst läßt (beste Trennung der beiden Säuren), dann kocht man den Inhalt der Alkohollösung, vom Lösungsmittel befreit, längere Zeit mit Barytwasser bis zur dauernden alkalischen Reaktion auf Curcuma, saugt heiß ab und zerlegt das mit heißem Wasser gründlich gewaschene, durch Verunreinigungen gelb gefärbte Baryumsalz durch Umkochen mit Sodalösung. Die klare Sodalösung scheidet beim vorsichtigen Ansäuern in der Hitze die Isosäure kristallisiert ab. Sie wird aus wenig heißem Alkohol, dem man das gleiche Volumen heißen Wassers zusetzt, unter Entfärbung der Lösung mit Tierkohle gereinigt. Wiederholung dieser Operation bringt die Isosäure auf den richtigen Schmelzpunkt 247—248° (unter schwacher Braunfärbung und ganz schwacher Gasentwicklung). Gesamtausbeute an der Isosäure 8—10 g.

0,1529 g: 0,3074 CO₂ und 0,1159 H₂O

C₂₄H₃₆O₇ Ber. C 66,01 H 8,31

Gef. C 65,53 H 8,48.

Analyse der Desoxybiliansäure (bleibt im Hochvakuum bei 100° konstant):

0,1432 g: 0,3477 CO₂ und 0,1096 H₂O

C₂₄H₃₆O₇ Ber. 66,01 H 8,31

Gef. 66,22 H 8,56

0,2925 g brauchten 20,93 ccm n/10 KOH. Äquivalent 143, ber. 145.

Der Schmelzpunkt wurde bei 293—295° gefunden. Spec. Drehung in Alkohol (heiß gelöst): Conc. 1,2988%; abgel. Winkel 2,433° $[\alpha]_{22}^D = +93,7^\circ$ (Schenck¹⁾ findet +95°, Kutscheroff²⁾ +88°). Die Löslichkeit in Eisessig ist in der

¹⁾ H. 69, 383 (1910).

²⁾ B. 15, 714 (1881).

Hitze 1 : 27, in der Kälte etwa 1 : 100. In kaltem Wasser ist Desoxybiliansäure so gut wie unlöslich (1 : 23000), in heißem auch kaum löslich (1 : 4150), wodurch sie vor allen anderen Abbausäuren der ganzen Gruppe charakterisiert ist.

Der einfach saure Äthylester, in Alkohol mit HCl dargestellt, schmolz bei 127—128°. 0,1963 g brauchten 4,07 ccm n_{10} KOH; Äquivalent 491, ber. 492.

Das prächtig kristallisierte Baryumsalz, das beim Kochen der mit BaCl₂ versetzten ammoniakalischen Lösung der Desoxybiliansäure auskristallisiert, hatte nach dem Trocknen im Exsikkator einen Ba-Gehalt von 23,13 und 23,66 % Ba. Berechnet für C₂₄H₃₄O₇ Ba + H₂O 23,26 % Ba.

Brenzdesoxybiliansäure C₂₃H₃₄O₄.

5 g Desoxybiliansäure werden in einem kleinen, mit niedrig angesetztem, wurstförmig erweitertem Ansatz versehenen Fraktionierkolben im Hochvakuum der Volmerpumpe im Metallbad zunächst auf 290—295° erhitzt, bis die bei dieser Temperatur beginnende Zersetzung vorüber ist und das Manometer wieder den ursprünglichen Druck von etwa 1 mm anzeigt. Die Destillation, die gleichzeitig anhebt, wird durch vorsichtiges Erhitzen auf 300° zu Ende gebracht. Der Gewichtsverlust betrug bei einem quantitativen Versuch 15,67%, während sich für die Abspaltung von CO₂ + H₂O 14,2% berechnen.

Bei richtig geleiteter Operation bleiben im Kolben nur minimale Mengen eines braunen Harzes, die Brenzsäure hat sich so gut wie vollständig teils kristallisiert, teils als helles Glas an den Wänden und im Ansatz festgesetzt. Man löst nun am besten mit wenig Chloroform, das man mit Hilfe einer Pipette einführt und auch wieder entfernt, den Rückstand aus dem Kolben und nimmt nach dessen Entfernung das Reaktionsprodukt in siedendem Alkohol auf, aus dem es beim Erkalten in prächtigen glänzenden Blättern kristallisiert; die schwache gelbe Färbung wird mit Tierkohle weggenommen. Durch wiederholtes Umkristallisieren wird die Säure auf den

konstant bleibenden Schmelzpunkt $197-198^{\circ}$ gebracht. Sie verliert, exsikkatortrocken, im Hochvakuum 3 Stunden auf 120° erhitzt, ca. 5% an Gewicht, was etwa 1 Molekül H_2O (4,6%) entspricht.

0,1813 g: 0,4887 CO_2 und 0,1538 H_2O ; 0,1141 g: 0,3076 CO_2 und 0,0895 H_2O . 6,381 mg: 17,337 CO_2 und 5,467 H_2O ; 5,581 mg: 15,169 CO_2 und 4,807 H_2O ; 5,798 mg: 15,702 CO_2 und 4,834 H_2O ; 5,665 mg: 15,272 CO_2 und 4,824 H_2O .

$C_{23}H_{34}O_4$	Ber. C 73,79	H 9,09
	Gef. C 73,54, 73,52, 74,10, 74,13	H 9,49, 8,77, 9,59, 9,41
		73,86, 73,53
		9,33, 9,43

Titration: 0,1928 g brauchten 5,15 ccm $n/10$ KOH. Äquivalent 374; ber. 374.

Die Brenzdesoxybiliansäure ist also eine Diketomono-carbonsäure.

Spez. Drehung in absol. Alkohol. Konz. 2,5388%, abgeles. Winkel $4,525^{\circ}$; $[\alpha]_{22}^D = +178,3^{\circ}$.

Der auf die übliche Weise dargestellte Methylester schmilzt bei 147° .

In Wasser ist die Säure, auch beim Kochen, fast unlöslich, auch in Äther löst sie sich sehr schwer. Von Alkohol und Eisessig wird sie in der Hitze leichter aufgenommen (etwa 1:20); aus den kalten Lösungen kristallisiert sie fast vollständig wieder aus.

Die Lösung der Säure in wenig verdünntem Ammoniak scheidet auf Zugabe von Chlorbaryumlösung das in breiten zugespitzten Blättern kristallisierende Baryumsalz aus. Das Salz kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Säure $C_{23}H_{34}O_6$.

2 g reine Brenzdesoxybiliansäure werden in 70 ccm $n/10$ NaOH heiß gelöst und ungeachtet der schwachen Trübung bei $20-25^{\circ}$ mit 30 ccm kalt gesättigter Permanganatlösung, die man zutropfen läßt, oxydiert. Nach der Entfärbung werden weitere 5 ccm auch innerhalb einer halben Stunde bei 60° nicht

mehr verbraucht. Man entfärbt jetzt mit einigen Tropfen Alkohol, saugt heiß vom Braunstein ab und fällt die klare Lösung in der Hitze mit verdünnter Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier. Die neue Säure kommt in schönen Kristallen heraus. Kalt abgesaugt und getrocknet 1,8—2 g. Die Säure wird aus der 4 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol umkristallisiert, aus der sie in gezackten, radial angeordneten Blättern herauskommt, die im Aussehen der Brenzdesoxybiliansäure ähnlich sind. Das Oxydationsprodukt ist bedeutend leichter löslich als diese. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 216°, bei 240° beginnt sie sich zu zersetzen. Im Hochvakuum verliert sie nicht an Gewicht.

4,975 mg: 12,447 CO₂ und 3,980 H₂O
 C₂₃H₃₄O₄ Ber. C 68,00 H 8,37
 Gef. C 68,24 H 8,95.

Titration: 0,1071 g brauchten 5,4 ccm $\frac{n}{10}$ KOH; Äquivalent 198, ber. 203.

Die Säure ist demgemäß eine Diketodicarbonsäure.

Spez. Drehung in Alkohol: Konz. 2,1809% abgeles. Winkel 3,955°, $[\alpha]_{19}^D = +181,35^\circ$.

Brenzisodesoxybiliansäure C₂₃H₃₄O₄.

Die Destillation wird in genau derselben Weise ausgeführt, wie bei der Desoxybiliansäure beschrieben; auch hier verläuft der Prozeß vollkommen glatt. 1,2272 g verloren 0,175 g = 14,26%, während die Abspaltung von CO₂ + H₂O 14,2% verlangt. Die isomere Brenzsäure gleicht der oben beschriebenen im Aussehen außerordentlich; sie kristallisiert auch in glänzenden Blättern. Ihre Löslichkeit ist erheblich größer. Sie wird darum aus 50% Essigsäure oder Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 216—217°. Im Hochvakuum bis 150° kein Gewichtsverlust, bei etwas höherer Temperatur beginnt die Säure zu sublimieren.

4,690 mg: 12,730 mg CO₂ und 3,801 mg H₂O; 4,520 mg: 12,248 mg CO₂ und 3,693 mg H₂O

C₂₃H₃₄O₄ Ber. C 73,79, H 9,09
 Gef. C 74,02, 73,90 H 9,07, 9,14.

Titration: 0,1003 g brauchten 2,75 ccm $\frac{n}{10}$ KOH, 0,1035: 2,85 ccm. Äquivalent: 365 und 363, ber. 374.

Fügt man zur Lösung der Säure in Ammoniak einige Tropfen Chlorbaryumlösung, so kristallisiert das Baryumsalz in feinen Nadeln aus; es kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Die Oxydation der Säure mit Permanganat verläuft viel weniger glatt, als bei der isomeren Säure und hat vorerst noch nicht zu greifbarem Ergebnis geführt.