

Abbau der Cholsäure durch Oxydation.

Von

E. Letsche.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Der Redaktion zugegangen am 12. Juli 1909.)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen kleinen Arbeit¹⁾ habe ich die Hoffnung ausgesprochen, in einiger Zeit über Versuche mit Cholsäure berichten zu können.

Die eben erschienene Abhandlung von Herrn Panzer²⁾ gibt mir Veranlassung, einige Resultate dieser Versuche schon jetzt bekannt zu geben, trotzdem ich beabsichtigt hatte, mit der Veröffentlichung bis zum Abschluß einer die im folgenden aufgeführten Resultate ergänzenden Versuchsreihe zuzuwarten.

Bei Beginn meiner Versuche hatte ich zum Abbau der Cholsäure u. a. reine konzentrierte Salpetersäure verwendet, in der Hoffnung, mit Hilfe dieses Oxydationsmittels zu wohlcharakterisierten Abbauprodukten zu kommen.

Ich habe diese Versuche jedoch abgebrochen; weniger weil ich keinen unmittelbaren Erfolg mit meinen Versuchen hatte, als vielmehr weil kurz nach Beginn meiner Versuche eine Arbeit von Herrn Panzer³⁾ erschien, in der er über Oxydationsversuche von Cholsäure mittels Salpetersäure berichtete und weitere Versuche in Aussicht stellte.

Nach längeren Vorversuchen fand ich dann in dem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch ein Oxydationsmittel, das mich zu einem wohlcharakterisierten Abbauprodukt mit 19 C-Atomen führte.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 462.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 376: *Energische Oxydation der Cholsäure mit Salpetersäure.*

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLVIII, S. 192.

Nach dem Ergebnis eingehender Untersuchungen kommt ihm die Formel $C_{19}H_{28}O_{10}$ zu; es ist eine 5-basische Säure, die sich durch verschiedene Derivate, wie Salze, Ester und ein Hydrat charakterisieren läßt und die auch in ihrem sonstigen Verhalten einige Eigentümlichkeiten bietet.

Ob diese Verbindung in näherer Beziehung zu einer Säure von der Formel $C_{19}H_{30}O_3$, die Lassar-Cohn¹⁾ bei der Kalischmelze von Cholsäure erhalten hat, steht, werden weitere Versuche lehren.

Bestimmte Schlüsse auf die Konstitution der Cholsäure läßt die Verbindung noch nicht zu; auch auf die Deutung der Beobachtung, daß die von mir gefundene Säure beim Verestern unter bestimmten Bedingungen nur einen Diäthylester bildet, sowie der Tatsache, daß beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt 2 Moleküle CO_2 abgespalten werden, möchte ich zunächst noch nicht eingehen, trotzdem in beiden Fällen zweifellos konstitutive Einflüsse im Spiele sind.

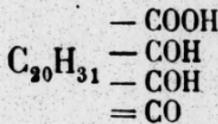
Die Resultate, die man bei dem Abbau der Cholsäure zu Verbindungen mit einer kleineren Anzahl von C-Atomen bis jetzt erhalten hat, sind so dürftig, daß es mir noch sehr verfrüht erscheint, die Aufstellung einer Formel zu versuchen, und ich hätte deshalb auch auf eine Diskussion dieser Frage verzichtet, hätte nicht Herr Panzer am Schlusse seiner Abhandlung eine Formel aufgestellt, die auf den ersten Blick sehr plausibel erscheint, gegen welche aber nach meiner Ansicht folgende Überlegungen sprechen.

Nach den Untersuchungen von Mylius²⁾ kommt der Cholsäure die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ zu; der O findet sich in Form einer Carboxylgruppe, zweier primären und einer sekundären Alkoholgruppe; die Dehydrocholsäure bildet, wie Latschinoff³⁾ gezeigt hat, das Bindeglied zwischen Cholsäure und Biliansäure, welche letztere neben 3 Carboxylgruppen 2 Ketogruppen enthält. Trifft diese Formulierung zu und sind die Formeln für Dehydrocholsäure

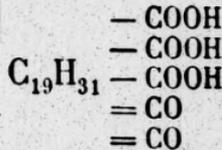
¹⁾ Ber., Bd. XXV, S. 803.

²⁾ Ber., Bd. XIX, S. 2005; Bd. XX, S. 1980.

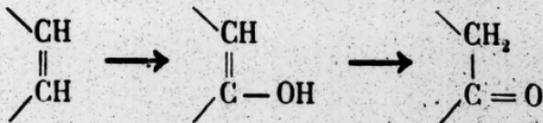
³⁾ Ber., Bd. XVIII, S. 3047.



und für Biliansäure



richtig — und nach den Untersuchungen von Mylius, Lassar-Cohn u. a. wird man daran nicht zweifeln dürfen —, so kann die letztere aus der ersteren nur entstanden sein, indem eine Reaktion nach folgendem Schema sich abspielte:



Man muß also wohl in der Dehydrocholsäure und damit auch in der Cholsäure das Vorhandensein einer Doppelbindung annehmen.

Nun ist allerdings für Cholsäure und Dehydrocholsäure (auch Biliansäure) ihre Unfähigkeit, Halogene zu addieren, nachgewiesen;¹⁾ aber damit ist das Fehlen einer Doppelbindung im Molekül der Cholsäure noch nicht sichergestellt, denn es gibt ja, wie u. a. Bauer²⁾ gezeigt hat, eine ganze Reihe von Verbindungen mit Äthylenbindung, denen Additionsfähigkeit für Halogene (speziell Brom) infolge bestimmter sterischer Verhältnisse abgeht. Auch aus ihrem Verhalten gegen Permanganat in alkalischer Lösung (Soda) scheint das Nichtvorhandensein einer Doppelbindung im Molekül der Cholsäure und Dehydrocholsäure hervorzugehen; denn beide entfärben Permanganatlösung erst nach 1—2 Minuten. Doch haben die Arbeiten von Brühl, Scholl, Wallach u. a. gezeigt, daß unter Umständen Verbindungen mit echten Doppelbindungen mit Permanganat nur langsam reagieren.^{3) 4)}

¹⁾ Landsteiner, Diese Zeitschrift, Bd. XIX, S. 286.

²⁾ Ber., Bd. XXXVII, S. 3717.

³⁾ Lipp, Ann., Bd. CCXCIV, S. 150: Tetrahydropikolin reagiert nur langsam mit KMnO_4 , ebenso N-Methyltetrahydropikolin; ferner

(Fortsetzung der Note siehe nächste Seite.)

Gegen Herrn Panzers Formel spricht meines Erachtens weiter noch die Überlegung, daß das Molekül der Cholsäure an der Stelle der sekundären Alkoholgruppe nach deren Überführung in eine Ketogruppe (in der Biliansäure) sich leicht aufspalten lassen müßte, wobei 2 annähernd gleiche Hälften entstehen sollten. Diese Erfahrung hat man bei den Terpenen und Kampfern an einer Reihe von Beispielen machen können.¹⁾

Biliansäure ist aber bekanntlich chemischen Eingriffen jeder Art gegenüber recht beständig und liefert bei energischer Oxydation nach Lassar-Cohn²⁾ die Ciliansäure von der Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$, deren Bildung aus der aufgestellten Strukturformel kaum zu erklären sein dürfte.

Auch die Entstehung der im folgenden beschriebenen Verbindung ist mit einem bis zu einem gewissen Grade symmetrischen Bau der Cholsäure nicht in Einklang zu bringen.

Ich habe es mit Absicht unterlassen, die neue Säure zu benennen, weil ich es für zweckmäßiger halte, damit zuzuwarten, bis weitere Versuche den Zusammenhang der vorliegenden Säure mit schon länger bekannten Abbauprodukten enthüllen und damit dann die Möglichkeit geboten ist, eine Bezeichnung für die Säure von genetischen Gesichtspunkten aus zu wählen.

Experimentelles.

In 120—130 ccm einer Mischung von gleichen Volumteilen konzentrierter Salpetersäure ($D = 1,38$) und konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1,84$) trägt man in kleinen Portionen 20 g

Brühl, Ber., Bd. XXXV, S. 4033: Acetylcamphocarbonsäuremethylat entfärbt $KMnO_4$ nicht; dasselbe gilt nach Scholl, Ann., Bd. CCCXXXVIII, S. 5, für das N-Methylderivat des Pinakolinnitrimins und nach Wallach, Ann., Bd. CCCL, S. 172, für das Terpinennitrosit.

¹⁾ Das Permanganat wird in Cholsäure- und Dehydrocholsäurelösungen verbraucht zur Oxydation der Seitenketten.

²⁾ Es sei als Beispiel hier angeführt: die Aufspaltung des Ketolaktons $C_{10}H_{16}O_3$ (vom Terpeneol) zur Terpenylsäure (Ann., Bd. CCLXXVII, S. 118) oder die Bildung von Thujamenthoketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Thujamenthon $C_{10}H_{16}O$ (Ann., Bd. CCCXXIII, S. 368).

³⁾ Ber., Bd. XXXII, S. 683. Vgl. auch F. Pregl, M.f. Ch., Bd. XXIV, S. 19.

Cholsäure¹⁾ ein. Anfänglich bleiben einzelne Teilchen ungelöst, die das Säuregemisch trüben; hat die Flüssigkeit durch die bei der Oxydation frei werdende Reaktionswärme eine Temperatur von etwa 40° erreicht, so verschwindet die zugesetzte Cholsäure jedesmal beinahe augenblicklich und gleichzeitig entweichen große Mengen nitroser Gase. Man wartet mit dem Eintragen von Cholsäure jedesmal solange, bis die Gasentwicklung nachläßt, und regelt das Eintragen so, daß die Temperatur zwischen 60 bis 70° bleibt.

Ist alle Cholsäure eingetragen, was meist 1 1/2—2 Stunden beansprucht — zweckmäßig oxydiert man 2—3 Portionen nebeneinander —, so überläßt man die Lösung sich selber, bis beim Umschütteln nur ein schwaches Aufschäumen mehr eintritt; dann erwärmt man unter öfterem Umschütteln im kochenden Wasserbad, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen und die von einer festen Ausscheidung getrübe Flüssigkeit einen gelblichweißen Farbton angenommen hat. Man läßt die Lösung jetzt abkühlen, stellt sie in Eis und gibt solange eiskaltes Wasser zu, als noch eine deutliche Fällung entsteht; in der Regel genügen 50 ccm Wasser. Man saugt dann die zum größten Teil durch den Wasserzusatz bewirkte Ausscheidung ab und trocknet sie auf Ton über konzentrierter Schwefelsäure.

Das trockene Oxydationsprodukt stellt eine krümelige, gelblichweiße Masse dar, die sich in Wasser, Alkohol und Aceton ziemlich leicht vollständig, in Benzol, Essigäther und Ligroin gar nicht und in Äther teilweise löst.

¹⁾ Die Cholsäure wurde aus reiner Glykocholsäure gewonnen und zwar in der Weise, daß je 50 g Glykocholsäure mit 200 g Ätzbaryt und ca. 5 Litern Wasser im eisernen Dampfkochtopf ca. 20 Stunden gekocht wurden; das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach dieser Zeit wird die stark alkalische Lösung mit Leitungswasser stark verdünnt (auf etwa 30 Liter) und mit verdünnter HCl (1 : 5) angesäuert. Um möglichst alle Cholsäure zu gewinnen, ist es zweckmäßig, die angesäuerte Lösung 2 × 24 Stunden stehen zu lassen und erst dann die Cholsäure abzusaugen. Man löst sie dann nochmals in Soda, filtriert die Lösung und säuert sie nach dem Verdünnen mit destilliertem Wasser mit verdünnter HCl an. Die auf diesem Wege gewonnene Cholsäure ist in der Regel rein weiß und für weitere Verarbeitung genügend rein.

Diese teilweise Löslichkeit in Äther benützt man, um das Gemenge, das bei der Oxydation erhalten wird, in seine verschiedenen Bestandteile zu zerlegen. Zu diesem Zweck übergießt man die trockene Masse mit Äther; sie wird dabei schleimig und klebt an den Gefäßwänden. Man saugt den Äther, nachdem er mindestens 2—3 Stunden über der Masse gestanden hat, ab, wiederholt diese Behandlung mit Äther in der Kälte 2—3 mal und kocht den jetzt ungelöst bleibenden Teil so oft mit Äther aus, bis der Äther farblos bleibt.

Der ätherunlösliche Teil¹⁾ des Oxydationsgemenges ist rein weiß; seine Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist eine ganz ähnliche wie vor dem Auskochen mit Äther. Er enthält reichliche Mengen Schwefelsäure, die beim einfachen Lösen in kaltem Wasser oder Alkohol abgespalten wird. Ob die Schwefelsäure chemisch gebunden ist, erscheint nach dem Resultat einiger H_2SO_4 -Bestimmungen an Proben verschiedener Darstellung zweifelhaft.²⁾

Es gaben:

| | | |
|------|-------------------|-------------------|
| I. | 0,5108 g Substanz | 0,2148 g $BaSO_4$ |
| II. | 0,6070 » | 0,5031 » |
| III. | 0,4791 » | 0,2991 » |

Gefunden: I. 17,66%, II. 34,82%, III. 26,22% H_2SO_4 .

Vor der H_2SO_4 -Bestimmung war die Substanz jedesmal bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet worden.

Inwieweit die Verschiedenheit der anscheinend in ganz gleicher Weise gewonnenen Produkte vielleicht doch auf kleine Variationen bei der Darstellung zurückzuführen ist — ob vielleicht in kleinen Änderungen im Verhältnis von Cholsäure zur Salpeterschwefelsäuremischung der Grund zu suchen ist, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Um das Oxydationsprodukt frei von H_2SO_4 zu erhalten, löst man die mit Äther ausgekochte schneeweiße Masse in der

¹⁾ In den Äther geht ein Gemenge verschiedener Oxydationsprodukte, das, ebenso wie die stark saure Salpeter-Schwefelsäuremutterlauge, einer weiteren Untersuchung noch harrt.

²⁾ Siehe S. 224.

zur vollständigen Lösung eben notwendigen Menge heißen Wassers. Beim Abkühlen erhält man eine 1. Fraktion in Form hyaliner Kügelchen, die in ihrer gegenseitigen Anordnung an sprossende Hefezellen erinnern, vom F. P. 223°. Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge dieser Fraktion kann man noch 2 weitere¹⁾ mit gleichen Eigenschaften erhalten. Alle 3 sind vollkommen H_2SO_4 -frei und geben auch nach dem Kochen mit HCl keine H_2SO_4 -Reaktion. Aus 20 g Cholsäure erhält man in der Regel 5 g dieses Produktes, dessen weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure ($D = 1,04$) geschieht.²⁾ Aus diesem Lösungsmittel kommt die Verbindung in feinen Prismen, die an den Enden abgeschrägt sind, heraus. Von den letzten Resten Essigsäure befreit man die Krystalle am besten durch Auskochen mit Äther.

Zur Analyse krystallisiert man schließlich noch aus Wasser um, aus dem man die Verbindung in Gestalt feiner tetraedrischer Gebilde, deren Kanten alle gebogen sind, erhält. Sie schmilzt bei 226° (unkorr.) unter Zersetzung.

| | | | | |
|------|---|-------|-------------------|-----------------|
| I. | 0,1205 g Substanz (bei 105° getrocknet) | geben | 0,2417 g CO_2 , | 0,0738 g H_2O |
| II. | 0,1373 „ „ „ 105° | „ „ | 0,2755 „ „ | 0,0840 „ „ |
| III. | 0,1454 „ „ „ 105° | „ „ | 0,2901 „ „ | 0,0894 „ „ |
| IV. | 0,1570 „ „ „ 105° | „ „ | 0,3128 „ „ | 0,0923 „ „ |

| | | | | | |
|---|-----------|-------|-------|-------|-------------------|
| Für $C_{19}H_{25}O_{10} = 416,2$ berechnet: | Gefunden: | I. | II. | III. | IV. ³⁾ |
| 54,78% C | | 54,71 | 54,72 | 54,38 | 54,35% C |
| 6,77% H | | 6,85 | 6,84 | 6,88 | 6,58% H |

Die vorliegende Verbindung löst sich in heißem Wasser und in heißem Alkohol ziemlich leicht, in der Kälte ist sie in diesen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich. In Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroin ist sie auch in der Hitze so gut wie unlöslich.

¹⁾ Die Mutterlauge der 3. Fraktion gibt nichts Krystallinisches mehr heraus; übrigens ist ihre Menge auch stets nur sehr klein.

²⁾ Auf einen Teil des Oxydationsproduktes wendet man zweckmäßig die vierfache Anzahl Kubikzentimeter Essigsäure an und verfährt mit ev. Ungelöstem in gleicher Weise.

³⁾ Die Analysen sind mit Proben von vier verschiedenen Darstellungen ausgeführt. Die Verbrennung geschah mit $PbCrO_4$; mit CuO erhält man leicht zu niedrige C-Werte.

Wie aus der Löslichkeit in kalter verdünnter Soda hervorgeht, ist die Verbindung eine Säure und zwar, wie Titrationen ergeben, eine 5basische Säure.

I. 0,2930 g Substanz (bei 105° getrocknet) verbrauchen 32,88 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH
 II. 0,2290 „ „ „ 105° „ „ 25,81 „ „

Die Titration geschah in wässriger Lösung mit Phenolphthalein als Indikator; der Umschlag ist nicht ganz scharf.

Für eine 5basische Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ sind berechnet:

bei I. 35,2 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH

„ II. 27,5 „ „

Somit sind im 1. Falle 93,5%, im zweiten 94% des erforderlichen Alkalis verbraucht. Beim Titrieren in der Hitze verbraucht man nur etwa 87% der berechneten Alkalimenge.

Die Molekulargewichtsbestimmung

erfolgte nach der Siedemethode in absolutem Alkohol (über Ca-Metall destilliert).

0,2901 g Substanz bewirkten in 10,84 ccm Alkohol eine Erhöhung von 0,117°.

Hieraus berechnet: Molekulargewicht 355.

5 weitere Verdünnungen gaben als Mittel ebenfalls 355; für $C_{19}H_{28}O_{10}$ ist berechnet: Molekulargewicht 416.

Die Säure ist optisch aktiv; ihre kalt hergestellte alkoholische Lösung (in 96%igem Alkohol) dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

0,4415 g Substanz (bei 105° getrocknet); Gesamtgewicht der Lösung 40,055 g; $D_{14^{\circ}} = 0,8011$.

In der 2 dm-Röhre bewirkt diese Lösung bei 14° und Natriumlicht eine Drehung von +0,218°,

somit $[\alpha]_D^{14} = +12,3^{\circ}$.

Löst man die Säure in Soda und fügt zu dieser Lösung $KMnO_4$ -Lösung, so bleibt die violette Farbe bestehen; ebensowenig addiert die Säure Brom; auch tritt im Dunkeln und bei Zimmertemperatur keine Substitution ein, wie folgende Versuche zeigen.

0,2542 g Säure in 10 ccm CCl_4 aufgeschwemmt; hierzu gibt man 15 ccm einer Lösung von Brom in CCl_4 (15 ccm

= 39,50 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfatlösung) und läßt 21 Stunden in gut verschlossener Flasche im Dunkeln stehen.

Nach Zugabe von JK¹⁾ wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung gebunden:

verbraucht 38,05 ccm $n_{/10}$ -Thiosulfat.

Somit sind $39,5 - 38,05 = 1,45$ ccm $n_{/10}$ -Brom verschwunden; für die Addition von 2 Bromatomen sind berechnet 122,1 ccm $n_{/10}$ -Brom.

Auch längere — über 72stündige — Einwirkung von Brom hat keine Addition oder Substitution zur Folge.

Es wurden 4,2 % der für 2 Bromatome berechneten Brommenge verbraucht (gegenüber 1,2 % bei 21 stündiger Einwirkung), die aber höchst wahrscheinlich zur Oxydation eines Teils der Säure gedient haben.

Salze der Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der vorliegenden Säure sind in kaltem Wasser spielend löslich, die Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich. Je nach der Art der Darstellung erhält man Niederschläge von wechselndem Metallgehalt; es liegt dies zweifellos an der hohen Basicität der Säure, und es ist darum auch nicht ganz leicht, ein einheitliches Salz zu erhalten.

Ein charakteristisches Verhalten zeigt die Lösung der Säure in Barytwasser: die in der Kälte vollkommen klare Lösung trübt sich beim Kochen, um beim Abkühlen um nur ganz wenige Grade sofort wieder klar zu werden.

2 g Säure werden mit 72 ccm kaltgesättigter Baryumhydroxydlösung übergossen und der klaren Lösung tropfenweise soviel verdünnte Essigsäure zugefügt, als ohne Bildung einer bleibenden Trübung möglich ist.

Beim kurzen Kochen dieser Lösung erhält man einen Niederschlag I, dessen Mutterlauge gibt bei anhaltendem Kochen einen Niederschlag II.

Beide wurden rasch mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 105° getrocknet.

¹⁾ Einzelheiten des Verfahrens siehe H. Meyer, Organische Atomgruppen, 2. Aufl., S. 195.

I. 0,2918 g geben 0,1830 g BaSO₄

II. 0,2311 „ „ 0,1335 „ „

Gefunden: I. 36,91%; II. 34,00% Ba.

Für (C₁₉H₂₅O₁₀)₂Ba₂ berechnet: 33,28% Ba.

Aus der Mutterlauge der 2. Baryumverbindung gewinnt man durch Zugeben von Cu(NO₃)₂-Lösung ein grünes Cu-Salz, das nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 105° bei der Analyse gab

0,3521 g geben 0,1257 g CuO.

Gefunden: 28,52% Cu; für (C₁₉H₂₅O₁₀)₂Cu₂ berechnet: 27,89% Cu.

Eine von der eben beschriebenen verschiedene Cu-Verbindung erhält man, wenn man eine mit KOH neutralisierte Lösung der Säure mit CuSO₄ versetzt und die Fällung heiß auswäscht.

0,3285 g Substanz (bei 105° getrocknet) geben 0,1015 g CuO.

Gefunden: 24,68% Cu; berechnet für C₁₉H₂₄O₁₀ · Cu₂: 23,6% Cu.

Schließlich erhält man eine Cu-Verbindung, deren Cu-Gehalt in der Mitte liegt zwischen den Werten der beiden eben erwähnten, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit geschlemmtem BaCO₃ schüttelt, bis kein CO₂ mehr entweicht, und die klare, neutral reagierende Lösung mit Cu(NO₃)₂-Lösung versetzt.

0,3176 g Substanz (bei 115° getrocknet) geben 0,1023 g CuO.

Gefunden: 25,74% Cu.

Berechnet für [(C₁₉H₂₄O₁₀Cu₂)₂ × (C₁₉H₂₅O₁₀)₂Cu₂]: 25,75% Cu.

Ein Silbersalz erhält man durch Umsetzen der mit KOH bis zu neutraler Reaktion (Phenolphthalein) versetzten Lösung der Säure mit AgNO₃.

Es stellt eine amorphe, weiße, in NH₃ und in HNO₃ sehr leicht lösliche Masse dar, die sich am Licht und auch beim Erwärmen auf 50° im Dunkeln sehr rasch bräunt. Zur Analyse trocknet man im Vakuum über H₂SO₄.

I. 0,4510 g Substanz geben 0,2520 g Ag

II. 0,3121 „ „ 0,1743 „ „

III. 0,2906 „ „ 0,2512 „ CO₂; 0,0677 g H₂O.

| Gefunden: | I. | II. | III. |
|-----------|-------|-------|-------|
| % Ag | 55,88 | 55,85 | — |
| % C | — | — | 23,57 |
| % H | — | — | 2,61 |

| | | |
|---|----|--------|
| Berechnet für $C_{19}H_{23}O_{10}Ag_5 \cdot H_2O$: | Ag | 55,70% |
| | C | 23,53% |
| | H | 2,60% |

Kohlendioxidabspaltung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Erhitzt man die Säure in einem Bad (konz. H_2SO_4) langsam und vorsichtig über ihren Schmelzpunkt (Temperatur des Bades 250°), so spaltet sie, wie ein im H_2 -Strom ausgeführter Versuch zeigt, 2 Moleküle CO_2 ab.

| | |
|--|------------------------------|
| 1,3240 g Substanz (bei 105° getrocknet) geben | 0,2889 g CO_2 . |
| Berechnet für 2 Moleküle CO_2 : | 21,14% CO_2 |
| Gefunden: | 21,82% CO_2 |
| | entsprechend 2,06 Molekülen. |

Die Schmelze färbt sich ziemlich stark gelbbraun; noch dunkler wird die Färbung, wenn man die CO_2 -Abspaltung im Luftstrom vornimmt; dabei wird zugleich auch etwas mehr CO_2 , nämlich 23,3% abgespalten.

Versuche, die um 2 Carboxylgruppen ärmere Säure zu fassen, sind bis jetzt resultatlos geblieben. Es spielt sich neben der CO_2 -Abspaltung offenbar noch eine Polymerisierung ab; jedenfalls gelang es bis jetzt nicht, aus dem im Alkali löslichen braunen Reaktionsprodukt etwas Brauchbares zu isolieren weder direkt noch auch nach dem Kochen mit verdünnter Lauge oder Säure — immer erhält man braune amorphe Massen, die zu weiterer Untersuchung zunächst nicht einladen.¹⁾

Eine Abänderung der Versuchsbedingungen in dem Sinne, daß die Abspaltung von CO_2 statt im H_2 -Strom im Vakuum (16 mm) vorgenommen wurde, war ohne merkbaren Einfluß.

Geht die Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ mit H_2SO_4 eine Verbindung ein?

Die Tatsache, daß man bei der Oxydation der Cholsäure nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren zunächst ein Produkt erhält, das reichliche, aber wechselnde Mengen H_2SO_4 enthält,²⁾ brachte mich auf die Vermutung, daß unsere Säure

¹⁾ Ich beabsichtige, neue Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

²⁾ Vgl. S. 219.

$C_{19}H_{28}O_{10}$ imstande sei, mit H_2SO_4 eine oder gar mehrere Verbindungen einzugehen, und ließ mich versuchen, eine solche Verbindung aus der reinen Säure und reiner H_2SO_4 herzustellen. Diese Versuche sind resultatlos geblieben; man erhält, wenn man die feste Säure in kalte konzentrierte H_2SO_4 einträgt, ein H_2SO_4 -haltiges Produkt, das aber anscheinend die Ausgangssäure nicht mehr in unveränderter Form enthält.

Die Analyse ergab:

I. 0,4165 g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet)
geben 0,0234 g $BaSO_4$.

II. 0,2352 g Substanz (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet)
geben 0,4433 g CO_2 und 0,1381 g H_2O .

Gefunden: I. 2,35% H_2SO_4 ; II. 51,40% C, 6,57% H.

Auf H_2SO_4 -freie Substanz umgerechnet, ergeben die Zahlen von II.:
52,7% C und 6,75% H.

Während für $C_{19}H_{28}O_{10}$ berechnet ist: 54,78% und 6,77% H.

Ester der neuen Säure.

Löst man die Säure in einer zur vollständigen Auflösung eben notwendigen Menge absoluten Alkohols in gelinder Wärme, läßt die Lösung auf Zimmertemperatur sich abkühlen, leitet alsdann, ohne zu kühlen, in die Lösung trockenes HCl -Gas bis zur Sättigung ein und überläßt man die Lösung jetzt sich selber, so ist nach etwa 12 Stunden die Lösung von feinen Nadelchen durchsetzt.

Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge, löst sie in der eben nötigen Menge Alkohol (96%) und gibt zu dieser Lösung solange Wasser zu, bis ein weiterer Zusatz keine Verstärkung der Trübung mehr zur Folge hat; nach ganz kurzem Stehen erstarrt die trübe Flüssigkeit zu einem Brei feinsten Nadelchen, die sich bei der Abscheidung aus stark verdünnter Lösung zu tyrosinartigen Büscheln zusammenlegen.

Die Krystalle schmelzen nach dem Trocknen bei $195/96^\circ$; erneutes Umkrystallisieren ist ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt. Aus 8 g Säure erhält man rund 4 g dieser Verbindung in analysenreinem Zustande.¹⁾ Zur Analyse trocknet man bei 105° .

¹⁾ Die Aufarbeitung der salzsauren alkoholischen Mutterlauge dieser Verbindung siehe S. 237.

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------|--------------------------|-----|---------------------------|
| I. | 0,1320 g Substanz | geben | 0,2835 g CO ₂ | und | 0,0874 g H ₂ O |
| II. | 0,1485 » | » | 0,3183 » | » | 0,1058 » |
| III. ¹⁾ | 0,1342 » | » | 0,2869 » | » | 0,0932 » |

| | | | |
|-----------|-------|-------|-------|
| Gefunden: | I. | II. | III. |
| % C | 58,57 | 58,46 | 58,31 |
| % H | 7,41 | 7,97 | 7,76 |

Für C₂₃H₃₆O₁₀ berechnet: 58,44% C und 7,68% H.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, in Aceton und in Essigester, in Benzol und in Äther ist sie kaum löslich. Ferner löst sie sich sehr leicht in verdünnter kalter Soda; es liegt somit, wie auch aus dem Resultat der Elementaranalyse zu schließen ist, ein saurer Ester vor.

Die Titration in wässrig-alkoholischer Lösung — 80 ccm säurefreiem 96%igen Alkohol + 50 ccm H₂O — mit Phenolphthalein ergab

| | | | |
|-----|-------------------|-------------|-------------------------------|
| I. | 0,2923 g Substanz | verbrauchen | 16,15 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH |
| II. | 0,3616 » | » | 19,80 » |

Für C₂₃H₃₆O₁₀ sind unter der Voraussetzung, daß die Estersäure sich 3-basisch titrieren läßt:

Berechnet bei I. 18,62 ccm, bei II. 22,90 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

Es wurden also 86,8 bzw. 86,5% der erforderlichen Alkalimenge verbraucht.

Äthoxylgruppenbestimmung nach Zeisel.

0,3083 g Substanz geben 0,3189 g AgJ, entsprechend 0,0394 g C₂H₅.

Gefunden: 12,78% C₂H₅.

Für C₂₃H₃₆O₁₀ berechnet: 12,32% »

Die Bestimmung der Molekulargröße geschah nach der Siedemethode im neuen Beckmannschen Apparat.²⁾

In absolutem Alkohol wurde als Anfangswert 541 gefunden; mit steigender Verdünnung stieg der Wert allmählich bis 895; berechnet ist für C₂₃H₃₆O₁₀ 472,2.

In reinstem Aceton, aus der Bisulfitverbindung, wurde erhalten:

0,3811 g Substanz bewirken in 13,10 ccm Aceton eine Erhöhung von 0,127°; somit gefunden Molekulargewicht = 526.

¹⁾ I und II sind von der gleichen, III von einer zweiten Darstellung der Estersäure.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. XL, S. 153.

Als Mittel aus 5 weiteren Verdünnungen wurde 560 erhalten (Max. 600 — Min. 530).

Wie die Ausgangssäure ist auch die Estersäure optisch aktiv; als Lösungsmittel diene absoluter Alkohol.

0,4651 g Substanz; Gesamtgewicht der Lösung 8,133 g;
 $D_{20} = 0,8133$.

Die Lösung bewirkte bei 20° und Natriumlicht in der 1 dm-Röhre eine Drehung von + 0,53°

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{20} = + 11,39^\circ.$$

Die Salze der Estersäure zeigen keine Besonderheiten; die Alkalisalze sind in Wasser — kalt und heiß — leicht löslich; die Erdalkalisalze sind in kaltem Wasser schwer löslich; in heißem scheinen sie sich in irgend einer noch nicht näher untersuchten Weise zu verändern.

Schwermetalle geben in der Hitze und in der Kälte in Wasser schwer lösliche amorphe Niederschläge;

Kohlendioxydabspaltung aus der Estersäure.

Erhitzt man die Estersäure unter denselben Bedingungen wie die Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ vorsichtig über ihren Schmelzpunkt, so wird auch hier CO_2 abgespalten:

1,0471 g Substanz geben 0,1463 g CO_2 .

Gefunden: 13,97%; für die Abspaltung von 1,5 Molekülen CO_2 sind berechnet: 13,95%.

Auch hier färbt sich die Schmelze ziemlich stark gelbbraun und ist es mir bis jetzt nicht gelungen, etwas Brauchbares zu isolieren.

Verseifung der Estersäure $C_{23}H_{36}O_{10}$.

Kocht man die Estersäure mit etwas mehr als der für 5 Carboxylgruppen berechneten Menge $n/2$ -KOH 1 Stunde und gibt man nach dieser Zeit zu der noch heißen Lösung die der angewandten KOH äquivalente Quantität $n/1$ - H_2SO_4 , so trübt sich die Lösung zunächst nur ganz wenig;¹⁾ nach längerem Stehen — 12 Stunden mindestens — scheiden sich aus der Lösung hyaline Kügelchen ab, die allmählich in sternförmige

¹⁾ Siehe S. 236.

Aggregate feiner Nadelchen übergehen. Man krystallisiert nochmals aus Wasser um und erhält, wenn man die Konzentration passend getroffen hat, sofort feine Nadelchen, die bei $207,8^{\circ}$ (unkorr.) schmelzen. In Äther, Benzol und Essigäther sind die Nadelchen auch in der Hitze unlöslich; sehr leicht lösen sie sich in Alkohol und Eisessig, leicht auch in Wasser, Aceton und verdünnter Essigsäure.

| | | | | | |
|------|-------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------|-------------------------------|
| I. | 0,1496 g Subst. ¹⁾ | (bei 115° getrocknet) | geben | 0,3039 g CO_2 , | 0,0953 g H_2O |
| II. | 0,1424 „ | „ | „ | 0,2902 „ | 0,0895 „ |
| III. | 0,1597 „ | „ | „ | 0,3251 „ | 0,1025 „ |

| | | | |
|-----------|-------|-------|-------|
| Gefunden: | I. | II. | III. |
| % C | 55,40 | 55,58 | 55,52 |
| % H | 7,13 | 7,03 | 7,15 |

Für $(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10})_x$ berechnet: 55,79% C und 7,03% H.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode in reinstem Aceton ergab folgende Zahlen:

| | | | |
|-------------------|--------------------|-----------------------|--------|
| 0,5310 g Substanz | geben in 19,90 ccm | eine Erniedrigung von | 0,094° |
| | > 21,46 | > | 0,090° |
| | > 23,64 | > | 0,084° |
| | > 25,25 | > | 0,082° |

Hieraus berechnen sich die Molekulargewichte

| |
|------|
| 650 |
| 630 |
| 612 |
| 587. |

Für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ ist berechnet 430,2; die allmähliche Abnahme der Molekulargröße mit steigender Verdünnung läßt wohl den Schluß zu, daß bei höherer Konzentration die Molekulargröße noch höher sei, und läßt vermuten, daß die einfachste mögliche Formel wohl zu verdoppeln ist.

Die Richtigkeit dieser Vermutung ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Leitet man in die absolut alkoholische Lösung der Verbindung $(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{10})_x$ trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung ein, so erhält man unter denselben Bedingungen wie bei der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ nach einigem Stehen aus dieser Lösung feine Nadel-

¹⁾ Die Analysen sind mit Proben aus 3 verschiedenen Verseifungen, wobei die letzte (III) mit Baryt statt mit KOH vorgenommen worden war, ausgeführt.

chen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 195/96° schmelzen; zur Analyse trocknet man bei 105°.

0,1621 g Substanz geben 0,3474 g CO₂ und 0,1139 g H₂O.

Gefunden: 58,45% C und 7,86% H

Für C₂₃H₃₀O₁₀ berechnet: 58,43% > > 7,68% >

Alle Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Aussehen — stimmen auf die weiter oben beschriebene Estersäure, die man beim Verestern von C₁₉H₂₈O₁₀ erhält.

Kocht man die beim Verestern von (C₂₀H₃₀O₁₀)_x entstehende Verbindung etwa 1 Stunde mit konzentrierter JH (D = 1,70) und setzt man der sauren Lösung nach dem Erkalten vorsichtig Wasser zu, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisieren aus Wasser in kleinen tetraedrischen Krystallen ausscheidet; sie schmelzen nach dem Trocknen bei 105° bei 224—25°.

0,1307 g Substanz (bei 105° getrocknet) geben 0,2607 g CO₂, 0,0798 g H₂O.

Gefunden: 54,40% C und 6,83% H

Für C₁₉H₂₈O₁₀ berechnet: 54,78% > > 6,77% >

Es liegt also, nach Analyse, Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen zu schließen, zweifellos die bei der Oxydation anfänglich isolierte Säure vor.

Auch aus der Verbindung (C₂₀H₃₀O₁₀)_x erhält man beim Kochen mit konzentrierter JH direkt dieselbe Säure wieder.

Nach all diesen Beobachtungen wird man annehmen dürfen, daß in der Verbindung (C₂₀H₃₀O₁₀)_x ein Molekül vorliegt, das sich aus einem Molekül der Säure C₁₉H₂₈O₁₀ und einem Molekül ihres Monoäthylesters C₂₁H₃₂O₁₀ aufbaut; ein solches Molekül müßte 9 freie Carboxylgruppen enthalten, was durch das Resultat von Titrationen als erwiesen gelten darf.

I. 0,1247 g Substanz verbrauchen 12,23 ccm n/10-KOH

II. 0,1914 > > > 18,73 > >

Für eine Verbindung (C₁₉H₂₈O₁₀) × (C₂₁H₃₂O₁₀) sind unter der Voraussetzung, daß alle 9 Carboxylgruppen durch die Lauge abgesättigt werden, berechnet

für I. 13,04 ccm n/10-KOH

> II. 20,03 > >

Somit sind tatsächlich verbraucht worden 94% der Theorie.

Die eben beschriebene Doppelverbindung ist wie die Säure und die Estersäure optisch aktiv.

0,5379 g Substanz in 10,402 g Lösung (= 10,008 ccm) drehen in der 1 dm-Röhre $0,55^\circ$ nach rechts.

Somit $[\alpha]_D^{20} = + 10,2^\circ$.¹⁾

Salze der Doppelverbindung $(C_{19}H_{28}O_{10}) \times (C_{21}H_{32}O_{10})$.

Die mit KOH neutralisierte wässrige Lösung unserer Doppelverbindung gibt auf Zusatz von neutraler $AgNO_3$ -Lösung einen gelatinösen, weißen Niederschlag, der am Licht rasch mißfarben wird. Man wäscht ihn HNO_3 -frei und trocknet im Vakuum über H_2SO_4 (im Dunkeln):

I. 0,2144 g Substanz geben 0,1064 g Ag

II. 0,1358 „ „ „ 0,0676 „ „

Gefunden: I. 49,63%, II. 49,78% Ag.

Für $(C_{19}H_{28}O_{10})Ag_8$ sind berechnet: 50,31% Ag

„ $(C_{40}H_{52}O_{20})Ag_8 \cdot 2 H_2O$ „ 49,28% „

Wie das Ag-Salz erhält man auch die andern Schwermetallsalze nur in Form amorpher Niederschläge; am leichtesten erhält man die Cu-Verbindung durch Umsetzen der mit KOH neutralisierten Lösung der Säure mit $CuSO_4$ als hellgrüne Fällung; zur Analyse trocknet man bei 110° .

I. 0,1668 g Substanz geben 0,0448 g CuO .

II. 0,1503 „ „ „ 0,2280 „ CO_2 und 0,0695 g H_2O .

Gefunden: I. 21,46% Cu; II. 41,38% C, 5,17% H

Für $(C_{40}H_{52}O_{20})Cu_4 \cdot 4H_2O$ ber.: 21,57% „ 40,72% „ 5,09% „

Löst man die Doppelverbindung $(C_{19}H_{28}O_{10}) \times (C_{21}H_{32}O_{10})$ in heißem Wasser und fügt man der erkalteten klaren Lösung $FeCl_3$ -Lösung zu, so erhält man eine rostfarbene amorphe Fällung, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Eisessig — vollkommen unlöslich ist und beim Behandeln sowohl mit verdünnten Säuren als auch mit verdünnten Laugen sofort zerfällt. Zur Analyse wäscht man

¹⁾ Eine genauere Untersuchung der spezifischen Drehung der beschriebenen Verbindungen, wobei zunächst zu prüfen sein wird, ob zu den oben angeführten Bestimmungen nicht teilweise racemisierte Produkte gedient haben, folgt später.

ClH-frei, trocknet erst im Vakuum über H_2SO_4 und erst wenn auf diesem Wege annähernde Trockenheit erzielt ist, bei 110° .

0,4096 g Substanz geben 0,0700 g Fe_2O_3 .

Gefunden: 11,95% Fe

Für $(C_{19}H_{25}O_{10}) \cdot Fe_2 \cdot (C_{21}H_{29}O_{10})$ berechnet: 11,57% >

Kocht man diese Eisenverbindung nur wenige Minuten mit $n/1$ -Lauge, so wird alles Fe als $Fe(OH)_3$ abgeschieden. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 feine Nadeln, die nach dem Trocknen (bei 105°) bei $207/08^\circ$ schmelzen; es liegt somit zweifellos die Doppelverbindung $(C_{19}H_{25}O_{10} \cdot C_{21}H_{29}O_{10})$ wieder vor.

Aufarbeitung der Mutterlauge der Doppelverbindung
 $(C_{19}H_{25}O_{10}) \times (C_{21}H_{29}O_{10})$.

Beim Verseifen des sauren Esters $C_{23}H_{36}O_{10}$ mit $n/1$ -Lauge erhält man nie die theoretisch berechnete Menge der Doppelverbindung, vielmehr bleibt stets ein nicht ganz unbedeutender Teil in Lösung; so geben z. B. 3,4 g Ester mit 40 ccm H_2O und 40 ccm $n/1$ -KOH 2,6 g des Verseifungsproduktes statt der berechneten 3,1 g.

Versuche, diesen Teil zu isolieren, ohne daß irgend welche Veränderungen sich dabei abspielen, wie sie z. B. auch bei vorsichtigem Einengen eintreten, führten zu folgendem Verfahren: Der schwach, aber deutlich sauren Mutterlauge (von der Verseifung herrührend)¹⁾ fügt man in der Kälte $FeCl_3$ -Lösung zu, solange als man die Bildung eines Niederschlags noch beobachten kann,²⁾ filtriert den amorphen rostfarbenen Niederschlag ab und wäscht ihn HCl-frei.

Zur Analyse trocknet man den Niederschlag in gleicher Weise wie die im vorstehenden beschriebene Eisenverbindung.

I. 0,2007 g Substanz geben 0,3137 g CO_2 und 0,0928 g H_2O .

II. 0,3010 > > > 0,0461 > Fe_2O_3 .

Gefunden: I. 42,62% C, 5,17% H; II. 14,90% Fe

Für $(C_{40}H_{51}O_{20})Fe_3 \cdot 6H_2O$ ber.: 42,59% > 5,63% > 14,86% >

Auch diese Eisenverbindung ist in organischen, indifferenten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich; Eisessig löst sie

¹⁾ Siehe S. 227.

²⁾ Überschuß von $FeCl_3$ löst den Niederschlag wieder auf.

auf, dabei wird aber die Verbindung zersetzt; wie Eisessig wirken auch anorganische Säuren (HCl oder H_2SO_4); durch ganz kurzes Kochen mit Lauge wird alles Eisen in Form von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgeschieden. Säuert man das Filtrat vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ an, so fällt, wenn die Lösung konzentriert genug ist, die der Eisenverbindung zugrunde liegende Säure in Form hyaliner Kügelchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhält man die Säure in Gestalt feiner, weißer Nadelchen vom Schmelzpunkt $206/07^\circ$; es liegt somit auch hier wieder die Doppelverbindung ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{10} \times \text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$) vor.

Während es, wie oben beschrieben,¹⁾ recht leicht gelingt, die Estersäure $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ partiell zu verseifen, sind Versuche, zur Ausgangssäure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ durch Verseifung in alkalischer Lösung zu gelangen, als gescheitert anzusehen. Kocht man nämlich die Lösung der Estersäure in $n/2$ -Lauge länger als eine Stunde, gibt dann die der angewandten Lauge äquivalente Menge H_2SO_4 zu und läßt ruhig stehen, so wartet man vergeblich auf das Ausfallen der in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Säure.

Die Isolierung des Verseifungsproduktes gelingt vielmehr nur auf folgendem Wege: Man engt die Na_2SO_4 - (bzw. K_2SO_4 -) haltige Lösung auf dem Wasserbad soweit als möglich ein und gießt den Rückstand in viel Alkohol; man filtriert das ausfallende Sulfat ab, läßt das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbad bis zum Sirup eindunsten und löst den letzteren in Wasser; diese wässrige Lösung engt man schließlich wieder soweit ein, bis eben ein schwaches Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildet. Der hierbei resultierende Sirup verwandelt sich in manchen Fällen spontan, meist jedoch erst bei wiederholtem Reiben mit dem Glasstab in einen Brei winziger Kryställchen; man trennt sie von der Mutterlauge und löst sie in wenig heißem Wasser. Aus dieser Lösung erhält man schon nach kurzem Stehen (ca. 1 Stunde) hübsch ausgebildete, wasserhelle Krystalle, rhombische Tafeln, an denen stets 2 gegenüberliegende Ecken durch 2 parallele Flächen abgeschnitten sind.

Erhitzt man die Substanz in der Kapillare, so beobachtet man zwischen 135 und 147° — je nachdem man langsamer

¹⁾ Siehe S. 227.

oder rascher erhitzt — ein Erweichen und starkes Aufschäumen. Nach wenigen Augenblicken läßt das Aufschäumen nach, die Substanz wird wieder fest und schmilzt bei weiterem Erhitzen scharf bei 230/31°. Zur Analyse trocknet man im Vakuum über H_2SO_4 .

I. ¹⁾ 0,1474 g Substanz geben 0,2719 g CO_2 und 0,0918 g H_2O

II. 0,1744 „ „ „ 0,3228 „ „ „ 0,1084 „ „

Gefunden: I. 50,54% C und 6,97% H

II. 50,48% „ „ 6,95% „

Für $C_{19}H_{33}O_{12} = 452,3$ berechnet: 50,41% „ „ 7,13% „

Bei der Titration (Lösungsmittel: Wasser, Indik.: Phenolphthalein) verbrauchen 0,2008 g Substanz (vak.-trocken) 19,80 ccm $n/10$ -KOH; für eine 5 basische Säure von der Molekulargröße 452 ist berechnet ein Verbrauch von 22,20 ccm; somit sind tatsächlich verbraucht 89,4% der theoretisch erforderlichen Menge.

Versuche, diese Verbindung näher zu charakterisieren, führten zur Herstellung eines Ammonsalzes und einer Silberverbindung.

Zur Gewinnung des Ammoniumsalses löst man die Säure in absolutem Alkohol und fügt dieser Lösung ammoniakhaltigen Ather zu; die hierbei entstehende flockige Fällung filtriert man ab und erhält so ein weißes Pulver, das aber an feuchter Luft sofort unter Wasseraufnahme zerfließt. Löst man das Pulver in wenig Wasser und läßt man diese Lösung an der Luft verdunsten, so bleibt eine glasartige amorphe Masse, die nicht mehr hygroskopisch ist, als Rückstand. Zur Analyse löst man diesen Rückstand nochmals in Wasser und läßt die Lösung wieder langsam verdunsten. Die N-Bestimmung in der vakuumtrockenen Verbindung ergab:

0,2241 g Substanz geben 17,0 ccm N bei 8° und 743 mm.

Gefunden: 8,91% N

Für $(C_{19}H_{33}O_{12})(NH_4)_3$ berechnet: 8,35% „

Durch Umsetzen der wässerigen Lösung dieser NH_4 -Verbindung mit $AgNO_3$ erhält man eine amorphe, rein weiße Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen im Vakuum bei der Analyse folgende Zahlen gab:

¹⁾ Das Material zu den Analysen stammt von zwei verschiedenen Darstellungen.

0,1876 g Substanz geben 0,0921 g Ag

Gefunden: 49,10% >

Für $C_{19}H_{28}O_{12}Ag_4$ berechnet: 49,06% >

Ebenso leicht wie die Ag-Verbindung lassen sich auch eine Pb- und eine Cu-Verbindung isolieren, die beide jedoch nichts Charakteristisches bieten.

Die Analysen der freien Säure sowohl wie auch der beiden Salze lassen darauf schließen, daß die aus der Estersäure beim Kochen mit Lauge zurückgebildete Säure während des Kochens 2 Moleküle Wasser aufgenommen hat.

Daß dieser Schluß richtig ist, beweist das Verhalten der freien Säure beim Erhitzen auf 115° .

0,9549 g Substanz (im Vakuum getrocknet) verlieren bei 6stündigem Erhitzen auf 115° 0,0757 g = 7,92% ihres Gewichts; für die Abgabe von 2 Molekülen H_2O aus $C_{19}H_{28}O_{10} \cdot 2H_2O$ sind berechnet 7,97%.

Erhitzt man jetzt noch etwas höher auf ca. 125° , so wird noch mehr Wasser abgespalten.

0,9549 g verlieren (samt obigen 0,0757 g) 0,0950 g

Gefunden: 9,95%

Für die Abgabe von 2,5 Mol. H_2O aus $C_{19}H_{28}O_{10} \cdot 2H_2O$

sind berechnet: 9,96%.

Bei weiterem Erhitzen bleibt das Gewicht konstant; die wasserfreie Verbindung, die nach dem Resultat der Wasserbestimmung ein partielles Anhydrid der Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ — also wohl die Verbindung $C_{18}H_{27}O_8 \cdot CO - O - OC \cdot C_{18}H_{27}O_8$ — sein muß, ist rein weiß und schmilzt scharf bei $230/31^\circ$.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1551 g Substanz geben 0,3192 g CO_2 und 0,0904 g H_2O

Gefunden: 56,13% C und 6,52% H

Für $C_{38}H_{54}O_{19}$ berechnet: 55,99% > > 6,68% >

Das Anhydrid löst sich sehr leicht in H_2O , Alkohol, Aceton und verdünnter Essigsäure; unlöslich ist es in Äther, Benzol und Ligroin.

In Berührung mit Wasser geht das Anhydrid außerordentlich leicht in die wasserhaltige Säure über; übergießt man es mit Wasser, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in ein Haufwerk der charakteristischen Krystalle — rhombische Tafeln —

die beim Erhitzen bei rund 140° aufschäumen, dann wieder fest werden, um schließlich bei $230/31^{\circ}$ scharf zu schmelzen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode, für welche als Lösungsmittel nur Aceton (reinstes aus der Bisulfitverbindung) in Betracht kommen konnte, gab leider kein befriedigendes Resultat.

| 0,5244 g Substanz bewirkten | | |
|-----------------------------|---------------|------------------------|
| in ccm Lösungsmittel | eine Erhöhung | entsprechend Mol.-Gew. |
| 15,42 | 0,145° | 537,3 |
| 16,97 | 0,137° | 516,8 |
| 18,41 | 0,130° | 507,0 |
| 19,60 | 0,119° | 515,1 |
| 21,40 | 0,110° | 510,4 |
| 23,05 | 0,100° | 521,2 |

Als Mittel ergibt sich 517,1, berechnet ist ein Molekulargewicht von 814,4. Worin der Grund für diese große Abweichung zu suchen ist, ob vielleicht das Aceton mit dem Anhydrid reagiert hat, muß zunächst dahingestellt bleiben.

Die wasserhaltige Säure $C_{19}H_{28}O_{10} \cdot 2 H_2O$ kann man nicht nur durch Verseifen der Estersäure $C_{23}H_{36}O_{10}$ mit Lauge, sondern auch ausgehend von der Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ erhalten, indem man ihre wässrige Lösung — z. B. 1,0 g mit 50 ccm H_2O — anhaltend etwa 3—4 Stunden kocht und diese Lösung dann bis zum Sirup einengt, der sich dann entweder von selbst, oder eventuell auch erst beim Reiben in einen Brei feiner Kryställchen verwandelt.

Die Löslichkeitsverhältnisse der wasserhaltigen Säure sind ganz ähnliche, wie die der wasserfreien Verbindung; sie löst sich in H_2O , Alkohol, Aceton, Eisessig (und verdünnter Essigsäure) sehr leicht; in Äther, Benzol, Essigester, Chloroform und Ligroin ist sie unlöslich.

Bemerkenswert ist, daß es nicht gelingt, von der H_2O -haltigen Säure aus wieder zu der krystallisierten, wasserfreien Verbindung zu gelangen.

1,0539 g der Säure $C_{19}H_{28}O_{10} \cdot 2 H_2O$ wurden einige Stunden auf 115° erhitzt und verloren dabei 0,0949 g = 9,0% ihres Gewichts. Die beiden Moleküle Wasser waren also abgespalten worden und es war sogar schon partiell Anhydridbildung eingetreten. Löst man die bei 115° getrocknete Substanz in der

Hitze in der eben nötigen Menge verdünnter Essigsäure, aus welcher die H_2O -freie Verbindung sich sehr leicht abscheidet, so tritt auch bei langem — über wochenlangem — Stehen keine Ausscheidung auf und beim Verdunsten der Lösung erhält man als Rückstand nur die H_2O -haltige Verbindung. Eine Aufklärung dieses eigentümlichen Verhaltens, und die Entscheidung der Frage, ob in der Verbindung $C_{19}H_{32}O_{12}$ nicht vielleicht eine Orthoform der Säure $C_{19}H_{28}O_{10}$ vorliegt, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Nebenprodukt bei der Verseifung der Estersäure.

Während in der Regel nach 1stündigem Kochen der Estersäure mit $n/1$ -Lauge beim Ansäuern nur eine ganz schwache Trübung auftritt, eine greifbare Ausscheidung aber erst nach längerem, stundenlangem Stehen sich bildet, beobachtete ich in einigen Fällen nach dem Ansäuern die Bildung eines in dem Maße, wie die Flüssigkeit sich abkühlte, stärker werdenden krystallinischen Niederschlags; seine Menge war, wenn er überhaupt auftrat, stets außerordentlich klein.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure, in der diese Verbindung sehr schwer löslich ist, erhält man sie in Form ganz feiner Nadelchen, die nach dem Trocknen bei 120° bei 273° sich zu verfärben beginnen, bei 280° braunschwarz werden und vollkommen zusammensintern, ohne jedoch zu einem klaren Tropfen zu schmelzen.

0,1689 g Substanz geben 0,3595 g CO_2 und 0,1170 g H_2O

Gefunden: 58,05% C und 7,75% H

Für $C_{18}H_{28}O_8$ berechnet: 58,03% > > 7,58% > .

Bei der Titration in säurefreiem, verdünntem Alkohol (20 ccm Alkohol + 25 ccm H_2O) verbrauchen

0,1931 g Substanz 19,52 ccm $n/10$ -KOH (Ind.: Phenolphthalein).

Für eine vierbasische Säure von der Formel $C_{18}H_{28}O_8$ sind berechnet: 20,75 ccm $n/10$ -Lauge.

Somit wären 94% der theoretisch erforderlichen Menge verbraucht worden.

Zur Gewinnung eines Diäthylesters sättigt man die absolut alkoholische Lösung der Säure mit trockenem HCl-Gas und kocht darauf am Rückflußkühler 1—2 Stunden. Gießt man

die erkaltete Lösung in Wasser, so scheidet sich zunächst ein weißes Öl ab, das nach kurzem Stehen in eine krystallinische Masse übergeht, die man erst aus verdünntem Alkohol und dann noch aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

Man erhält auf diese Weise den Ester in feinen Lamellen, die sich zu sternförmigen Aggregaten anordnen. Beim Erhitzen beginnt die Verbindung bei 243° schwach zu sintern und schmilzt ziemlich scharf bei 248° .

Zur Analyse wird bei 120° getrocknet:

0,1608 g Substanz geben 0,3636 g CO_2 und 0,1179 g H_2O

Gefunden: 61,67% C und 8,20% H

Für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_8$ berechnet: 61,64% > > 8,47% >

Weitere Versuche habe ich mit diesem Nebenprodukt der geringen Menge wegen, in der es erhalten wurde, nicht anstellen können; ich habe auch noch keine Gelegenheit gefunden, festzustellen, ob die Verbindung einer geringen Verunreinigung der Estersäure ihre Entstehung verdankt oder ob sie aus der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ durch CO_2 -Abspaltung gebildet wird.

Ich hoffe in Bälde hierüber berichten zu können.

Zum Schluß mögen noch einige Bemerkungen über Versuche zur Isolierung weiterer Ester der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ angeführt sein.

Wie oben¹⁾ erwähnt wurde, erhält man bei der Veresterung von $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen Menge sauren Esters. Die stark salzsaure alkoholische Mutterlauge der beim Stehen allmählich auskrystallisierenden Estersäure $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ gießt man in viel H_2O , schüttelt diese Lösung mit Äther aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagiert, und trocknet schließlich die Ätherlösung mit Na_2SO_4 ; da beim Verdunsten dieser Lösung nur ein gelatinöser, nicht krystallisierender Rückstand blieb, wird dieser in verdünnter warmer Essigsäure gelöst; beim Abkühlen dieser Lösung fällt zunächst ein Öl aus, das bei nochmaligem Umkrystallisieren in Form feiner Krystalle erhalten wird, die man durch Lösen in Äther und teilweises Verdunsten des Äthers zu reinigen imstande ist.

¹⁾ Siehe S. 225.

Man erhält die Verbindung vielfach in Form kleiner Kügelchen, die zum Teil einen Aufbau aus feinen Kryställchen erkennen lassen.

In Alkohol, Aceton, Essigäther und Äther ist die Verbindung ziemlich leicht löslich; in Wasser ist sie nur ganz wenig, in Benzol anscheinend gar nicht löslich. Sie schmilzt ziemlich scharf bei 183/84°.

I. 0,1500 g Substanz geben 0,3245 g CO₂ und 0,1062 g H₂O

II. 0,1518 » » » 0,3279 » » » 0,1066 » »

Gefunden: I. 59,00% C und 7,92% H

II. 58,91% » » 7,86% »

Für C₄₈H₇₆O₁₀ = (C₂₃H₃₆O₁₀ × C₂₅H₄₀O₁₀) berechnet:
59,22% C und 7,88% H.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Tübingen, Anfang Juli 1909.