

Zur Kenntniss der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction.

Von

F. Mylius.

(Der Redaction zugegangen am 27. Mai 1887)

Bekanntlich färbt sich die Cholsäure, mit Rohrzucker und Schwefelsäure erwärmt, blutroth. Diese Reaction wurde von Pettenkofer zur Erkennung der Gallensäuren eingeführt, und sie trägt seit langer Zeit seinen Namen¹⁾.

Man weiss nicht, welche Ursache dieser Färbung zu Grunde liegt. Die Reaction kann nicht nur mit der Cholsäure, sondern auch mit der Choleinsäure und den gepaarten Gallensäuren hervorgerufen werden, und es ist durch Versuche von Baumstark²⁾, Schotten³⁾ und mir⁴⁾ bekannt, dass die Destillationsproducte der Cholsäure die Pettenkofer'sche Reaction ebenfalls liefern. Dagegen färbt sich weder die Dehydrocholsäure, noch die Biliansäure, noch die Isobiliansäure mit Zucker und Schwefelsäure roth, ebenso wenig ihre stickstoffhaltigen Derivate. Man ist versucht,

1) Wie Drechsel (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXVII, S. 424) gezeigt hat, kann die Schwefelsäure bei dieser Reaction durch concentrirte Phosphorsäure ersetzt werden; weniger leicht tritt die Rothfärbung ein, wenn Salzsäure oder Chlorzink zur Verwendung gelangt.

2) F. Baumstark, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. VI, S. 1377.

3) C. Schotten, diese Zeitschrift, Bd. X, S. 175.

4) F. Mylius, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 369.

hierin insofern eine Regel zu erkennen, als die zuerst genannten Säuren Hydroxyle enthalten, welche in den später bezeichneten fehlen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diejenige Atomgruppe, auf welche die Reaction zurückgeführt werden muss, entweder freie Hydroxyle enthält oder derselben zu ihrer Entstehung bedarf.

Die Pettenkofer'sche Gallenreaction bringe ich hier zur Sprache, weil ich darauf aufmerksam machen möchte, dass dieselbe auf der Einwirkung des Furfurols beruht.

Seit Döbereiner weiss man, dass Furfurol aus Zucker, verdünnter Schwefelsäure und Braunstein gebildet wird. Emmet ¹⁾ hat gefunden, dass auch ohne Hinzufügen von Braunstein aus Zucker und verdünnter Schwefelsäure Furfurol entsteht. Dass es nicht der Zucker selbst ist, welcher die Farbreaction der Cholsäure veranlasst, war mir von vornherein wahrscheinlich. Dass es eine flüchtige Substanz ist, geht daraus hervor, dass die Reaction auch mit dem Destillate ausgeführt werden kann, welches aus Zucker und mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird. Aceton, Mesityloxyd und Phoron, welche bei diesem Prozesse ebenfalls entstehen, sind an der Farbreaction nicht betheiligt; das Furfurol jedoch giebt dieselbe in der ausgezeichnetsten Weise.

Löst man einen Tropfen Furfurol in 10 cbcm. Wasser, so genügt ein Tropfen der Lösung, eine Mischung von Cholsäure, Wasser und Schwefelsäure blutroth zu färben. Die färbende Substanz ist an sich anscheinend farblos und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Sie kann durch Ausschütteln mit Aether dem sauren Gemisch entzogen werden. Der Rückstand, welchen man beim Verdunsten der ätherischen Schicht erhält, färbt sich, mit Schwefelsäure übergossen, intensiv carmoisinroth. Häufig erscheint die wässrig saure Schicht nach dem Ausschütteln mit Aether blau gefärbt.

¹⁾ Emmet, Journ. f. pr. Chemie, Bd. XII, S. 120.

Die Färbungen, welche bei der Pettenkofer'schen Reaction auftreten, sind von Bogomoloff und später von Schenk¹⁾ spectroscopisch studirt worden. Man weiss, dass das Roth nicht immer denselben Farbenton besitzt, dass es bald blutroth, bald purpurroth erscheint, und dass es bei längerer Einwirkung der Reagentien zuletzt durch Violet in Blau übergeht. Der blau gefärbte, in Aether unlösliche Stoff entsteht, wenn Furfurol auf die rothfärbende Substanz einwirkt, also aus der Cholsäure bei Anwendung eines Ueberschusses von Furfurol. Ich muss mich jetzt begnügen, diese flüchtigen Beobachtungen mitzutheilen. Vielleicht gelingt es durch eine umfassendere Untersuchung, zu ermitteln, welcher Art die entstehenden Furfurolabkömmlinge sind.

Zu Farbreactionen giebt das Furfurol mehrfach Veranlassung. Hugo Schiff²⁾ hat erst ganz kürzlich über die Empfindlichkeit derselben berichtet. Wenn auch die Schiff'sche Reaction mit Anilin und Xylidinacetat die hier besprochene Reaction an Empfindlichkeit bei Weitem übertrifft, so kann doch auch durch die Cholsäure das Furfurol in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden. Ein Tropfen Furfurol in einem Liter Wasser liefert die Rothfärbung mit Cholsäure ziemlich intensiv. Dies ist eine Verdünnung von 1 zu 20000. Da von dieser Lösung ein Tropfen genügt, die Reaction auszuführen, so kann man durch die Cholsäurereaction den 20000ten Theil eines Tropfens, nämlich 0,000025 gr. Furfurol, nachweisen; dies ist der 40ste Theil eines Milligramms.

Schiff führt unter denjenigen Substanzen, welche bei der trockenen Destillation kein Furfurol liefern, auch die Cholsäure auf, da ihre Destillationsproducte sich mit Xylidinacetat nicht roth färben. Bedürfte es noch eines weiteren Beweises, so könnte man geltend machen, dass sie sich mit

¹⁾ Schenk Jahresbericht f. Thierchemie, Bd. II, S. 232.

²⁾ Hugo Schiff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. XX, S. 540.

Schwefelsäure nicht röthet; sie würde es offenbar thun, wenn aus ihrem Molecul Furfurol abgespalten würde.

Es giebt ausser der Cholsäure noch einige Substanzen, welche die Eigenschaft zeigen, sich mit Furfurol und Schwefelsäure roth zu färben; ich stelle eine kleine Tabelle davon zusammen:

Es färben sich roth:

Isopropylalkohol (wenig),
Isobutylalkohl,
Allylalkohol,
Trimethylcarbinol,
Dimethyläthylcarbinol,
Amylalkohol,
Oelsäure,
Petroleum.

Es färben sich nicht:

Aethylalkohol,
Norm. Propylalkohol,
Caprylalkohol,
Essigsäure,
Isobuttersäure,
Acroleïn,
Benzol.

Aus der Tabelle geht hervor, dass vorwiegend an Alkoholen die Furfurolreaction beobachtet wird; es befindet sich jedoch auch die Oelsäure unter diesen Substanzen. Dass die Alkohole als solche mit dem Furfurol Verbindungen eingehen, ist nicht wahrscheinlich; voraussichtlich sind es Zersetzungsproducte, die durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstehen, mit welchen das Furfurol in Reaction tritt. Die oben verzeichneten Körper haben das Gemeinsame, dass sie entweder selbst ungesättigte Verbindungen sind, wie die Oelsäure und der Allylalkohol, oder durch Verlust von Wasser leicht in ungesättigte Verbindungen übergehen können. Dass auch das Petroleum sich wirksam beweist, scheint dafür zu sprechen, dass es Kohlenwasserstoffgruppen sind, welche die Rothfärbung bedingen. Uebrigens tritt die Färbung durch alle diese Substanzen bei Weitem nicht in der Intensität auf, als bei Anwendung von Cholsäure; am intensivsten ist die durch Isobutylalkohol ¹⁾ hervorgerufene Reaction, und von

¹⁾ Der Isobutylalkohol wird durch Schwefelsäure beim Erwärmen unter Abspaltung von Wasser leicht in hochsiedende Producte übergeführt; es scheint die über 200° siedende Fraction zu sein, in welcher der vielleicht sauerstoffhaltige wirksame Stoff vorhanden ist.

dieser Substanz würde man vielleicht auch ausgehen, wenn man die Reaction bis in ihre Ursachen verfolgen wollte. Die Cholsäure verliert, wie die übrigen Alkohole, unter dem Einfluss der Schwefelsäure leicht Wasser. Es ist nicht unmöglich, dass eine dabei entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe die Furfurohreaction veranlasst.

Freiburg i. B., den 26. Mai 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.