

Ueber die Säuren der Schweinegalle. II.

Von

Prof. Dr. Severin Jolin.

(Der Redaction zugegangen am 22. Juni 1888.)

Was die α -Hyoglykocholsäure mit ihren Salzen anbetrifft, so haben schon Gundelach und Strecker von derselben eine ausführliche Beschreibung gegeben und versucht, durch eine Serie (ziemlich gut übereinstimmender) Analysen ihre Formel zu bestimmen, daher ich hier, auf ihre Abhandlung verweisend, nur einige Beobachtungen erwähnen will, die ich zu machen Gelegenheit gehabt habe und die sich von den ihrigen entweder etwas unterscheiden oder auch sie in gewissem Grade vervollständigen. Dass die Verbindung, welche die genannten Forscher studirt haben, und diejenige, welche von mir hier α -Säure benannt sind, identisch sind, geht sowohl aus der Darstellungsweise, wie auch aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung hervor, obschon es ziemlich wahrscheinlich ist, dass die Gundelach-Strecker'schen Präparate auch die Verbindungen der β -Säure enthalten haben, was zufolge der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der beiden Säuren die analytischen Ergebnisse nicht merkbar beeinflusst.

Die Darstellung des α -Natriumsalzes ist bereits in dem Vorhergehenden beschrieben worden. Da dieses Salz bei der Darstellung der Säure und ihrer anderen Salze in reinem Zustande in der Regel zum Ausgangspunkte dient, so ist es merkwürdig, dass Gundelach und Strecker die eigenthümlichen Formen, mit welchen es bei Ausfällung durch gesättigte Salzlösungen auftritt, nicht näher beschrieben, auch

seine relative Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser nicht erwähnt haben, welche zur Folge hat, dass eine warme, nicht zu verdünnte Lösung bei Abkühlung zu einem weissen Brei erstarrt, der unter dem Mikroskop ähnliche Formen zeigt, wie der mit Salzlösungen erhaltene Niederschlag. Ebenso wenig habe ich bei anderen Verfassern diese Formen beschrieben gefunden; nur Nasse¹⁾ spricht bei seinen Versuchen über die Einwirkung der Schweinegalle auf Stärke von einem «Niederschlag aus der Galle, der fast so aussah, als bestehe er aus feinen Nadeln, die aber weiter nichts als Falten in feinen Häutchen waren». In solchen feinen gefalteten Häutchen tritt das α -Natriumsalz in der Regel auf, wenn es schnell aus seiner Lösung ausgeschieden wird, aber auch dann findet man oft Formen, welche deutlich einen Uebergang zu wirklicher Krystallbildung zeigen. Lässt man dahingegen eine Wasserlösung des Salzes sehr langsam verdampfen, so scheidet das Salz in unzweifelhaften Krystallen, in äusserst dünnen, platten, feinen Nadeln aus, die oft mit einander zusammenhängen und nicht selten so lang sind, dass sie sich sehr gut mit unbewaffnetem Auge wahrnehmen lassen. Ausserdem treten oft so zu sagen embryonale Formen auf, die alle Uebergänge zwischen Häutchen und Krystallnadeln zeigen. Die letztern, welche übrigens dasselbe Aussehen wie die Krystalle des entsprechenden β -Salzes haben, zeigen ebenso wie diese oft Anschwellungen und Unebenheiten, die einen weniger vollkommenen Krystallzustand andeuten.

7,321 gr. von einer bei ungefähr 24° gesättigten Lösung des Salzes in Wasser gaben bei Eindampfung einen Rückstand, der nach Trocknen bei 140° 0,7517 gr. wog. Bei der genannten Temperatur fordert 1 Theil des Salzes zur Lösung also nahezu 9 Theile reines Wasser; in salzhaltigem Wasser ist es viel schwerer löslich²⁾. Die wässrige Lösung hat einen

1) Archiv d. wissenschaftl. Heilkunde, herausgegeben von Vogel, Nasse und Beneke, Bd. IV, S. 449.

2) Bei einem andern Versuch fiel jedoch Salz aus einer Lösung von 1 gr. Salz in 16 gr. Wasser, die in Wärme bereitet worden war, aus, als dieselbe auf 20° abgekühlt wurde.

intensiv bitteren Geschmack, ohne irgend einen süßen Vorgeschmack.

Die Angabe der Lehrbücher, dass die Lösungen hyoglykocholsaurer Salze optisch unwirksam seien, ist in sofern richtig, als eine gesättigte Wasser-Lösung von α -Natriumsalz bei wiederholter Prüfung in einer Röhre von 10 cm. nicht die geringste Spur einer Drehung zeigte: Dahingegen zeigte dasselbe Salz in einer Alkohollösung¹⁾ von ungefähr derselben Stärke eine schwache, aber unzweideutige Einwirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe war nämlich rechtsdrehend und hatte die sp. Rotation $(\alpha)_D = 5,7^\circ$. Die Alkohollösung des Kaliumsalzes wirkte etwas stärker drehend $(\alpha)_D = +8,6^\circ$: in beiden Fällen war die Temperatur ungefähr 24° .

Die Wasserlösung des α -Natriumsalzes reagirt schwach, aber deutlich alkalisch. Bei Zusatz selbst von nur sehr kleinen Mengen verdünnter Säure (gleichviel ob Mineralsäure oder Essigsäure) trübt sich die Lösung und wird opalescent, oder auch giebt sie, je nach der Menge der zugesetzten Säure, einen flockigen Niederschlag. In einem Ueberschuss starker Mineralsäuren löst sich die ausgefällte Gallensäure allmählich, in einem solchen von concentrirter Essigsäure sehr leicht. Auch normaler, saurer Urin fällt das α -Salz aus, und der Niederschlag verschwindet selbst bei einem grossen Ueberschuss von Urin nicht vollständig. Ganz ebenso verhält das α -Salz sich auch gegen eine Lösung von Dinatriumphosphat, welcher so viel freie Phosphorsäure zugesetzt ist, dass die Reaction sich deutlich sauer erweist.

Von Alkalien und Alkalicarbonat wird die Lösung gefällt. Der zuerst gelatinöse, dann grobflockige Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop die gewöhnlichen häutchenartigen Formen. Bei Erhitzung in der Flüssigkeit löst sich der Niederschlag theilweise, wird im Uebrigen aber schwerer und mehr compact. Bei hinreichender Verdünnung mit Wasser löst er

1) Zur Verhinderung der Ausscheidung des Salzes mit ein paar Tropfen Wasser versetzt.

sich vollständig. Kaustischer Ammoniak in grossem Ueberschuss fällt die Lösung des α -Salzes nicht, bei einem Zusatz von Säure (mit Beibehaltung der alkalischen Reaction) aber entsteht zufolge der Einwirkung des entstandenen Ammoniaksalzes ein Niederschlag.

Chlorbarium, Chlorcalcium und Magnesiumsulfat erzeugen weisse, voluminöse Niederschläge, die bald compacter werden und sich dann leichter filtriren lassen. Dieselben lösen sich in einem Ueberschuss von gallensaurem Salz nicht merkbar mehr als in blossem Wasser, in welchem sie jedoch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich sind. Wird eine sehr verdünnte Lösung von gallensaurem Salz angewendet, so kann es geschehen, dass bei Zusatz von z. B. einer kleinen Menge Chlorbarium zufolge dieser Löslichkeit kein Niederschlag entsteht, was aber der Fall ist, wenn Chlorbariumlösung in einem hinreichenden Ueberschuss zugesetzt wird, denn das gallensaure Bariumsalz löst sich schwerer in salzhaltigem als in reinem Wasser. Bei Kochung löst sich der Niederschlag leichter; wird aber keine grosse Menge Wasser angewendet, so löst sich nur ein kleinerer Theil; der Rest sinkt zusammen und bildet ein ziemlich schweres, weisses Pulver oder compacte Massen, ohne zu schmelzen.

Auf ungefähr dieselbe Weise verhalten sich die Niederschläge, welche die Lösungen der Salze schwerer Metalle (Mangan-, Ferro-, Zink- und Kupfersulfat, Chromalaun, Kobalt- und Nickelnitrat, Bleiacetat, Zinnchlorur) in einer Lösung von α -Salz erzeugen. Quecksilberchlorid giebt gewöhnlich nur eine schwache Opalescenz, bei Aufkochung aber wird die Mischung milchig trübe oder auch entsteht, wenn die Lösungen concentrirt sind, ein Niederschlag in dicken, weissen Flocken. Eisenchlorid giebt einen gelatinösen, rostgelben, bei Kochung flockigen Niederschlag. Silbernitrat erzeugt einen weissen, gelatinösen, sehr voluminösen Niederschlag, welcher bei Kochung in der Flüssigkeit nicht dunkelt und nur wenig zusammensinkt, sondern voluminös verbleibt, obschon er etwas flockiger wird. Einige Zeit

der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, wird der Niederschlag nach und nach dunkler.

Die Eigenschaften des α -Natriumsalzes, in concentrirter absoluter Alkohollösung zu einer opodeldokähnlichen Masse zu erstarren, ist bereits in dem Vorhergehenden erwähnt worden.

Eine Lösung von Pepton (Handelswaare) gab mit einer Lösung von α -Natriumsalz eine emulsionsartige Trübung, welche bei Erwärmung nicht verschwand. Zusatz von gallensaurem Salz in Ueberschuss löste den Niederschlag auf, doch wurde die Flüssigkeit dabei nicht vollständig klar, sondern opalescirend.

Analysen von α -Natriumsalz von verschiedenen Bereitungen gaben folgende Resultate:

1.0388 gr. von einem Präparat, das aus einer Wasserlösung «unkrystallisirt», an der Luft getrocknet und dann während einer langen Zeit über Schwefelsäure zu constantem Gewicht eingetrocknet worden war, verloren bei Erhitzung bis auf $103-105^{\circ}$ 0,0159 gr. (= 1,53%) an Gewicht. Das in seinem Aussehen unveränderte Salz wurde bis auf $185-190^{\circ}$ erhitzt und verlor dabei noch 0,0034 gr. (= 0,33%) an Gewicht, fing aber gleichzeitig an zu schmelzen und sich gelblich zu färben. Nach Abkühlung löste es sich jedoch klar, obschon mit gelber Farbe, in Wasser, und die Lösung setzte sodann bei Abkühlung die gewöhnlichen Häutchen ab.

0.5558 gr. wurden bis auf $140-145^{\circ}$ erhitzt. Das Salz sinterte sodann etwas, verblieb aber weiss. Der Gewichtsverlust war = 0,0093 gr.

0.2157 gr. gaben 0,0314 gr. NaSO_4 = 0,01017 gr. Na.

0.3920 gr. gaben 0,0570 gr. NaSO_4 = 0,01846 gr. Na.

0.5675 gr. neutralisirten bei der N-Bestimmung 13,0 ccm. Säure, entsprechend 0,01579 gr. N.

0.4528 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 10,1 ccm. Säure = 0,012275 gr. N.

0.6350 gr. gaben bei Verbrennung 1,5054 gr. CO_2 und 0,5093 gr. H_2O .

Diese Zahlen stimmen mit der Annahme überein, dass das Salz, über Schwefelsäure getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser enthält, wovon die eine Hälfte bei ungefähr 100° verflüchtigt, während die andere nicht entfernt werden zu können scheint, ohne dass das Salz gleichzeitig anfängt sich zu zersetzen.

Werden die gefundenen Werthe in Procenten berechnet, so erhält man nämlich:

$C_{27}H_{42}NaNO_5 + H_2O$: Berechnet:			Gefunden:	
C ₇₂	= 324	64,66	64,65	—
H ₄₄	= 44	8,78	8,91	—
Na	= 23	4,59	4,71	4,71
N	= 14	2,79	2,78	2,71
O ₆	= 96	19,18	—	—
	501	100,00		
($\frac{1}{2}H_2O$)	= 9	1,53	1,53(+ 0,33)	1,67

Diese Analysen werden von der folgenden vervollständigt, die mit einer bei höherer Temperatur getrockneten Substanz ausgeführt ist. Zum Vergleich habe ich auch die Mittelzahl von Gundelach's und Strecker's Analysen desselben Salzes, bei 100° getrocknet, angeführt.

0,4168 gr. (getrocknet bei circa 105°) gaben 0,0446 gr. Na_2CO_3 —
0,019355 gr. Na.

0,5669 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 12,3 cbcm. Säure = 0,015252 gr. N.

0,6606 gr. neutralisirten 14,3 cbcm. Säure = 0,017732 gr. N.

0,2626 gr. (getrocknet bei 140—145°) gaben bei Verbrennung 0,6345 gr. CO_2 und 0,2195 gr. H_2O .

In Procenten:

$C_{27}H_{42}NaNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$:	Berechnet:	Gefunden:		Gund. und Str. (im Mittel):
C ₂₇	= 324	65,85	65,89 —	65,54
H ₄₃	= 43	8,74	9,29 —	8,98
Na	= 23	4,67	4,64 —	4,59
N	= 14	2,84	2,69 2,68	3,01
O ₅ $\frac{1}{2}$	= 88	17,90		
	492	100,00		

Ausser diesem Salz sind auch noch einige andere Salze näher untersucht worden.

Das Kaliumsalz, gleichviel ob es durch directe Neutralisation der Säure mit Kaliumcarbonat oder durch Ausfällung mit Kaliumsulfat oder Kaliumhydrat dargestellt ist, gleicht in allem Wesentlichen dem Natriumsalz. Dasselbe tritt in ganz denselben «Häutchen»-Formen auf, welche dann bei langsamer Eindampfung der Wasserlösung in platte Nadeln, vollständig denjenigen des Natriumsalzes gleichend, übergehen. Wenn dahingegen das Kaliumsalz in kochendem absoluten Alkohol gelöst wird, so scheidet es bei Abkühlung der Lösung

nicht auf dieselbe Weise wie das Natriumsalz aus, sondern es setzt sich als ein feines Pulver ab, das sich selbst bei bedeutender Vergrößerung als vollkommen amorph erweist. Bei Zusatz eines Tropfens Wasser zur Alkohollösung löst der Niederschlag sich sofort auf. Auf das Filter genommen, verwandelt er sich durch die Aufnahme von Wasser bald zu einer firnissähnlichen Masse.

Die Analysen scheinen darzuthun, dass das Salz Wasser ($1\frac{1}{2}$ Mol.) noch nach Erhitzung bis auf $150-160^\circ$ erhält:

0,3487 gr. (getrocknet bei ungefähr 120°) gaben 0,7797 gr. CO_2 und 0,2721 gr. H_2O .

0,5049 gr. (getrocknet bei ungefähr 130°) gaben 0,0869 gr. K_2SO_4 .

0,2380 gr. (getrocknet bei $150-160^\circ$) gaben 0,5355 gr. CO_2 und 0,1909 gr. H_2O .

In Procenten:

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{KNO}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Berechnet:	Gefunden:		Gund. und Str. (im Mittel):
$\text{C}_{27} = 324$	61,58	60,98	61,36	63,67
$\text{H}_{45} = 45$	8,55	8,67	8,91	8,68
$\text{K} = 39,1$	7,43	7,72	—	—
$\text{N} = 14$	2,66	—	—	—
$\text{O}_{6\frac{1}{2}} = 104$	19,78	—	—	—
526,1	100,00			

Gundelach's und Strecker's Zahlen stimmen dahingegen mit der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{KNO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ überein, welche 63,76% C, 8,46% H und 7,69% K fordert.

Das Ammoniumsalz wird von Gundelach und Strecker als ein krystallinischer Niederschlag bezeichnet, welcher sich bei Zusatz von einer concentrirten Lösung eines Ammoniumsalzes zu einer Lösung von Natriumhyoglykocolat bildet. Ich habe trotz mehrfacher Versuche diesen Niederschlag niemals von einem andern Aussehen erhalten können als demjenigen, welches das Natrium- und das Kaliumsalz bei Aussatzung zeigen. Wahrscheinlich kann man das Ammoniumsalz in Krystallform auf dieselbe Weise wie die beiden eben-erwähnten Salze, d. h. bei sehr vorsichtiger Eindampfung erhalten, dass es aber eine solche Form bei directer Ausfällung hat, wage ich bestimmt zu bestreiten.

Das Báriumsalz. Gefällt mit Chlorbarium aus der Lösung des Natriumsalzes, bildet es sofort einen dicken, weissen, käsigen Niederschlag, welcher bald mehr körnig wird und sich leicht filtriren lässt. Das Salz ist nicht unlöslich in Wasser, so dass es sich bei freiwilliger Verdunstung des Filtrates oft in krystallinischer Form absetzt und dann zuweilen glänzende Nadeln bildet, so gross, dass sie deutlich mit dem blossen Auge zu sehen sind. In warmem verdünnten Spiritus löst es sich viel leichter als in absolutem Alkohol und scheidet bei Abkühlung der Lösung gewöhnlich als ein weisser, amorpher, pulverförmiger Niederschlag, zuweilen auch als eine schwach gelbe, syrupöse Masse aus, die getrocknet einen leicht pulverisirbaren Rückstand giebt. Analysen wurden theils mit einem Präparate vorgenommen, welches nach der Ausfällung lange über Schwefelsäure getrocknet und dann bis auf 100° erhitzt worden war (A), theils mit einem solchen, das sich aus einer Lösung des Salzes in verdünntem Spiritus bei freiwilliger Eindampfung derselben auskrystallisirt hatte und dann über Schwefelsäure getrocknet worden war (B).

A. 0,5671 gr. gaben nach Glühung und Behandlung des Rückstandes mit Ammoniumcarbonat 0,1053 gr. BaCO_3 .

0,1383 gr. gaben 0,3124 gr. CO_2 und 0,1122 gr. H_2O .

In Procenten:

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{baNO}_5$:	Berechnet:	Gefunden:
$\text{C}_{27} = 324$	61,31	61,60
$\text{H}_{42} = 42$	7,95	9,01
$\text{ba} = 68,5$	12,96	12,92
$\text{N} = 14$	2,65	—
$\text{O}_5 = 80$	15,13	—
528,5	100,00	

B. 0,2635 gr. gaben 0,5759 gr. CO_2 und 0,1996 gr. H_2O .

0,6130 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 12,1 ccm. Säure = 0,01482 gr. N.

0,5934 gr. gaben 0,1229 gr. BaSO_4 .

0,6876 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 13,9 ccm. Säure = 0,017028 gr. N.

0,6854 gr. gaben 0,1198 gr. BaSO_4 .

Zu den beiden letzten Bestimmungen wurde ein Material von einer anderen Bereitung als zu den vorhergehenden benutzt.

$C_{27}H_{42}baNO_5 + H_2O$:	In Procenten:			Gund. und Str. (im Mittel):
	Berechnet:	Gefunden:		
C_{27} — 324	59,29	59,61	—	59,71
H_{44} — 44	8,05	8,41	—	8,07
ba — 58,5	12,53	12,19	12,15	12,58
N — 14	2,56	2,42	2,48	—
O_6 — 96	17,57	—	—	—
546,5	100,00	—	—	—

Gundelach und Strecker, welche ein bei 100° getrocknetes Präparat analysirten, nehmen für dasselbe eine der Formel $C_{27}H_{42}baNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$, welche 60,28% C, 8,00% H, 12,74% Ba und 2,60% N fordert, entsprechende Zusammensetzung an.

Das Magnesiumsalz. Gefällt mit Magnesiumsulfat aus einer Lösung von α -Natriumsalz bildet es einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher allmählich mehr compact wird, ohne selbst beim Kochen in der Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und in absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung filtrirt, zur Trockne eingedampft, der Rückstand pulverisirt und bei 100° getrocknet. Das Salz ist etwas löslich in Wasser und hat deshalb auch einen intensiv bitteren Geschmack.

0,6575 gr. gaben nach Glühung 0,0335 gr. MgO (jedoch nicht frei von Schwefelsäure).

In Procenten:		
	Berechnet für $C_{27}H_{42}mgNO_5$:	Gefunden:
Mg	2,54	3,05

Das Bleisalz. Bleizuckerlösung erzeugt in einer Lösung von α -Natriumsalz, wenn beide Lösungen concentrirt sind, einen voluminösen Niederschlag, so dass die ganze Mischung zu einer reibbreiähnlichen Masse erstarrt. Bei Zusatz von Wasser wird der Niederschlag mehr körnig, und derselbe lässt sich dann leicht filtriren und auswaschen. Bei Erhitzung in der Flüssigkeit schmilzt der Niederschlag nicht im Geringsten. Nach Auspressung und Trocknung bei 100° gaben:

0,9755 gr. nach dem Glühen einen Rückstand von 0,2278 gr., entsprechend 21,67% Blei. Da das neutrale Salz $C_{27}H_{42}pbNO_5$ nur 18,36% Pb enthalten soll, so muss der Niederschlag wohl basisches Salz oder Oxydhydrat eingemischt enthalten haben.

Gundelach und Strecker kamen zu einem ganz gleichen Resultat. Dieselben fanden bei zwei Versuchen resp. 21,44 und 22,65% Blei.

Das Kupfersalz. Dieses scheint sich auf dieselbe Weise wie das ihm entsprechende β -Salz zu verhalten, indem es leicht Mischungen von saurer und basischer Beschaffenheit erzeugt. Das aus der Lösung des Natriumsalzes mittelst Kupfersulfat in geringem Ueberschuss niedergeschlagene und ausgewaschene Salz enthielt das eine Mal nach Trocknung bei 100° 11,31% Kupfer, das andere Mal nach Trocknung an der Luft 6,07% Kupfer. Das letztere, nach dem Kupfergehalt zu urtheilen, ungefähr neutrale Salz (die Formel $C_{27}H_{44}CuNO_4$ fordert 6,45% Cu) wurde in Alkohol gelöst und mit Aether niedergeschlagen. Der bei 100° getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse 60,00% C, 8,52% H, 2,54% N und 9,20% Cu. Eine Probe von einer andern Bereitung gab ebenfalls 9,20% Cu. Diese Zahlen lassen sich indessen schwerlich auf eine andere Weise erklären, als dass die analysirte Substanz eine Mischung von neutralem mit basischem Salze oder mit Kupferoxydhydrat gewesen ist. Nachdem der Aether aus der alkohol-ätherischen Lösung abdestillirt worden, wurde die übrig gebliebene Lösung mittelst Wasser niedergeschlagen, der Niederschlag getrocknet und bis zu 90—95° erhitzt, wobei er nach und nach zu einem klaren, grünen Glase zusammenschmolz, das bei der Pulverisirung sich sehr elektrisch zeigte. Dieses Präparat war ohne Zweifel ein saures Salz oder eher eine Mischung von Salz und Säure. Seine Spirituslösung hatte nämlich eine stark saure Reaction und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von nur 2,71% Kupfer.

Die freie α -Hyoglykocholsäure stimmte in Allem mit Gundelach's und Strecker's Beschreibung überein. In trockenem, pulverisirtem Zustand konnte sie bis auf ungefähr 130° erhitzt werden, ohne dass sie Spuren einer Schmelzung zeigte¹⁾; bei dieser Temperatur war das Pulver indessen

1) Gundelach und Strecker fanden dieselbe bei 120° noch fest.

in hohem Grade elektrisch, heinahe eben so sehr, wie die nach der Schmelzung pulverisirte Säure. Der Schmelzpunkt liess sich nicht exact bestimmen: bei einem Versuch (im Capillarröhrchen) schien die Säure erst bei 145—150° vollständig zu schmelzen, obschon sie bereits bei niedrigerer Temperatur halb geschmolzen zu sein schien. Sie schien schwerer zu schmelzen als die β -Säure.

Hammarsten¹⁾ sagt, dass es ihm mehrere Male gelungen sei, diese Säure in ziemlich grossen und charakteristischen Krystallen zu erhalten. Nach einigen misslungenen Versuchen glückte es auch mir, die Säure krystallisirt zu erhalten, indem ich zu einer Wasserlösung ihres Natriumsalzes vorsichtig etwas verdünnte Salzsäure zusetzte, bis eine bei Erwärmung nicht verschwindende Trübung entstand, nach Abkühlung Aether zusetzte, die Probirröhre lose mit einem Pfropfen schloss und mehrere Tage hindurch an einer kalten Stelle stehen liess, wo dann der Aether zum grössten Theil verdunstet war. Hierbei hatten sich Krystalle abgesetzt (in so geringer Menge, dass an eine Analyse der krystallisirten Säure nicht zu denken war), welche unter dem Mikroskop sich als sphärische Verwachsungen von radiär angeordneten, dünnen, aber bisweilen wohl ausgebildeten, deutlich doppelbrechenden Krystalltäfeln erwiesen, die dem hexagonalen System anzugehören schienen.

Die α -Säure kann ebenso wenig und aus denselben Gründen wie die β -Säure mit Alkohol titrirt werden. Der Fehler scheint in beiden Fällen ungefähr gleich gross zu werden.

Die α -Säure ist etwas stärker rechtsdrehend als ihre Alkalisalze. Die spezifische Rotation wurde, in absoluter Alkohollösung und bei einer Temperatur von ungefähr 24°, zu $(\alpha)_D = +9,7^\circ$ bestimmt.

Das Verhalten der Säure zu Pettenkofer's Reaction ist bereits in dem Obigen erwähnt worden.

1) Nord. Med. Archiv, Bd. II, Heft 4, No. 24, S. 3. Note.

Analysen der α -Säure von verschiedenen Bereitungen gaben folgende Resultate:

A. Säure, geschmolzen (noch feucht) bei circa 100° , pulverisirt, über Schwefelsäure getrocknet und $0,1\%$ Asche enthaltend:

0,2793 gr. gaben 0,7158 gr. CO_2 und 0,2472 gr. H_2O .

B. Säure, gefällt mit Aether aus einer Alkohollösung und nacher getrocknet:

0,4424 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 10,5 ccm. Säure = 0,01302 gr. N.

C. Säure, welche bei $140-150^\circ$ geschmolzen war:

0,3207 gr. gaben 0,8287 gr. CO_2 und 0,2836 gr. H_2O .

0,2840 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 6,75 ccm. Säure = 0,008203 gr. N.

D. Säure, geschmolzen bei 170° , pulverisirt, getrocknet bei $120-130^\circ$:

0,4436 gr. neutralisirten bei N-Bestimmung 11,1 ccm. Säure = 0,013653 gr. N.

0,2282 gr. gaben 0,5911 gr. CO_2 und 0,2004 gr. H_2O .

In Procenten:

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_5$: Berechnet:		Gefunden:			Gund. u. Str. (im Mittel):	Strecker allein:	
C ₂₇ =	324	70,28	69,89	70,47	70,64	70,08	70,16
H ₄₃ =	43	9,33	9,83	9,82	9,76	9,65	9,51
N =	14	3,04	2,94	2,89	3,08	3,54	—
O ₅ =	80	17,35	—	—	—	—	—
	461	100,00					

Ist auch die α -Hyoglykocholsäure von einer Taurocholsäure begleitet? Es zeigte sich nämlich, dass das α -Natriumsalz trotz der oben beschriebenen umständlichen Reinigung etwas Schwefel enthielt:

0,5927 gr. gaben nach Schmelzung mit Natriumhydrat und Salpeter 0,0238 gr. BaSO_4 = $0,55\%$ Schwefel.

Dieser Schwefelgehalt konnte möglicherweise wenigstens zum Theil von der Bereitung herrühren, denn das Salz war ja zu wiederholten Malen mit Natriumsulfat niedergeschlagen worden, die angewandte Soda nicht vollständig schwefelfrei gewesen u. s. w. Aber derselbe konnte auch von einer Ein-

mischung einer Taurocholsäure herrühren. Um hierüber in das Klare zu kommen, unterwarf ich die ganze Quantität α -Salz (ungefähr 55 gr.), über welche ich verfügte, einer successiven Fällung mit Bleizucker, Bleiessig und Bleiessig + Ammoniak. Es zeigte sich hierbei, dass nach vollständigem Niederschlag mit Bleizucker die beiden andern Reagentien in dem amphoteren, aber stärker sauer als alkalisch reagirenden Filtrat nur sehr unbedeutende Niederschläge hervorriefen. Diese wurden vereinigt und in Natriumsalz übergeführt. Das Natriumsalz wurde mittelst absolutem Alkohol gereinigt. Die ganze Quantität des Salzes überstieg sicherlich nicht 0,15 gr. Als die stark bitter schmeckende Wasserlösung des Salzes concentrirt wurde, erstarrte sie bei Abkühlung zu einem Brei, der unter dem Mikroskop die gewöhnlichen Häutchen, ausserdem aber auch eine grosse Menge runder Kugeln oder Tropfen zeigte. Die Lösung wurde übrigens von verdünnter Salzsäure (N/10) und gesättigten Salzlösungen niedergeschlagen und verhielt sich in allen Hinsichten wie eine Lösung gewöhnlichen α -Salzes, welches auch sicherlich ihren hauptsächlichsten Bestandtheil bildete. Der Schwefelgehalt jedoch war wesentlich vermehrt, denn

0,1283 gr. gaben 0,0148 gr. BaSO_4 oder 1,58% Schwefel.

Auf der andern Seite wurde der grosse Bleizuckerniederschlag in Natriumsalz übergeführt und von diesem dann ein Theil aus Wasser «umkrystallisirt», mit absolutem Alkohol gereinigt, bei 100° getrocknet und analysirt, wo

0,7479 gr. sodann 0,0216 gr. BaSO_4 oder 0,40% Schwefel gaben.

Ein anderer Theil wurde mit einer unzureichenden Menge Bleizucker umgefällt. Das aus dem hierbei erhaltenen Niederschlag dargestellte Natriumsalz enthielt nur 0,14% Schwefel, denn

0,4861 gr. gaben nur 0,0049 gr. BaSO_4 .

Werden diese Facta mit dem Umstand zusammengestellt, dass es mir gelungen ist, auch aus der α -Säure wenigstens mit grösster Wahrscheinlichkeit Spuren von Taurin zu erhalten, so dürfte Grund zu der Annahme vorhanden sein, dass die α -Säure mit einer wenn auch nur sehr geringen Menge

Taurocholsäure bemengt gewesen ist. Inwiefern diese Säure nun mit derjenigen identisch ist, welche sich in der β -Säure findet, kann auf Grund der unvollständigen Untersuchungen natürlicherweise nicht entschieden werden. Dahingegen scheint die Menge der Taurocholsäure, welche in der β -Säure mitfolgt, viel grösser zu sein als die derjenigen in der α -Säure.

Strecker sagt, dass seine «Hyocholinsäure» frei von Schwefel gewesen sei. Auf der andern Seite aber führt er an, dass die Asche des Natriumsalzes «eine äusserst geringe Spur von Schwefelsäure» enthalten habe, auch erwähnt er, dass das Filtrat von dem Bleizuckerniederschlag von Bleiessig und Ammoniak gefällt wurde, Verhältnisse, welche der Annahme nicht zu widersprechen scheinen, dass auch sein Präparat Spuren von Hyotaurocholsäure enthalten habe¹⁾. Sicher aber ist dieses der Fall gewesen bei van Heijningen's und Scharlée's Untersuchungen²⁾. Es ist ja übrigens auch keineswegs undenkbar, dass der Taurocholsäuregehalt der Schweinegalle je nach der Herstammung, Ausfütterung u. s. w. der Schweine etwas variirt.

Bei einer vergleichenden Zusammenstellung der im Obigen mitgetheilten Untersuchungen erweist es sich als unzweifelhaft, dass die beiden von mir mit α und β bezeichneten Glykocholsäuren der Schweinegalle zwar sehr nahe mit einander verwandt und einander sehr gleichartig sind, sich aber doch bestimmt von einander unterscheiden und sich in mehreren Hinsichten ungleich erweisen. Die Schweinegalle ist also die erste Säure, in welcher es geglückt ist, zwei verschiedene, gekoppelte Säuren mit (wie in dem Folgenden gezeigt werden wird) derselben stickstoffhaltigen Componente, hier Glykoll, nachzuweisen. Dass das Verhältniss in der Galle des Ochsen und des Menschen ein gleichartiges ist, das ist wohl

¹⁾ Bei so geringen Mengen von Schwefel wie die hier in Frage stehenden tritt der BaSO_4 -Niederschlag oft erst nach einer ziemlich langen Zeit auf, in Folge dessen ein Präparat leicht als schwefelfrei gelten kann, ohne es zu sein.

²⁾ Vergl. Strecker. Ann. d. Chemie. Bd. 70. S. 186.

sehr wahrscheinlich oder so gut wie sicher, indem aus diesen Gallen ausser der Cholalsäure auch resp. Cholein- und Fellinsäure dargestellt worden ist, denen in der unveränderten Galle wohl besondere stickstoffhaltige Säuren entsprechen dürften, die bis jetzt aber noch nicht isolirt worden sind.

Abgesehen von dem ziemlich unbedeutenden Unterschied in der quantitativen Zusammensetzung, der hauptsächlich in einem etwas geringeren Kohlenstoffgehalt der β -Säure besteht, aber doch grösser ist, als dass er als innerhalb der Grenzen für die analytischen Fehler fallend bezeichnet werden kann, selbst dann, wenn es die Untersuchung so schwer in reinem Zustand zu erhaltender Stoffe wie die hier fraglichen gilt, sind die vornehmlichsten Unterschiede zwischen den beiden Säuren die folgenden:

Die α -Säure wird von verdünnten Säuren leichter gefällt als die β -Säure.

Die Alkalisalze der α -Säure lösen sich in kaltem Wasser viel schwerer als die der β -Säure, auch werden sie von gesättigten Salzlösungen weit leichter und vollständiger gefällt.

Das Barium- (Calcium-, Magnesium-) Salz der α -Säure löst sich nicht, wie das der β -Säure, in einem Ueberschuss von gallensaurem Salz, auch bildet es einen flockigen oder körnigen, aber keinen zähen, kleberigen Niederschlag.

Die Salze der α -Säure mit schweren Metallen schmelzen nicht, wie die der β -Säure, bei Erhitzung in der Flüssigkeit.

Das Natriumsalz der α -Säure ist, in Wasser aufgelöst, inactiv, das der β -Säure rechtsdrehend.

Die Alkalisalze der α -Säure haben einen rein bitteren Geschmack, die der β -Säure einen erst deutlich süssen und nachher bitteren.

Ein besonderes Interesse hat es für mich gehabt, das Verhalten der Natriumsalze gegen Lösungen von unorganischen, neutralen Alkalisalzen näher zu untersuchen, indem es gerade die Verschiedenheiten hierin sind, auf welche die von mir für die Trennung der beiden Säuren angewandte Methode sich gründet.

Bei den folgenden Versuchen wurden beide die gallensauren Natriumsalze in der Form von 1procentigen Wasserlösungen angewandt:

1. **Das Verhalten gegen Natriumsulfat** (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung, von der 1 cbcm. 0,1634 gr. wasserfreies Salz enthielt). Temperatur 18—19°.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 0,1—0,2 cbcm. Na_2SO_4 eine bei Umschüttelung verschwindende Trübung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 0,3 cbcm. Na_2SO_4 eine bleibende, sehr schwache Trübung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 0,4 cbcm. Na_2SO_4 eine deutliche, gelatinöse Trübung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 0,5 cbcm. Na_2SO_4 einen flockigen, sehr voluminösen Niederschlag von gelatinöser Beschaffenheit, so dass bei Umschüttelung Luftblasen in der etwas dickflüssigen Flüssigkeit zurückblieben.

Bei fernerm Zusatz von Na_2SO_4 nahm der Niederschlag an Menge zu, und nach einiger Zeit zeigte er sich weniger gelatinös und mehr flockig. Bei milder Erwärmung klärte sich die Flüssigkeit vollständig, bei Abkühlung aber kam der Niederschlag wieder zurück.

5 cbcm. α -Salz + 1 cbcm. Na_2SO_4 gaben einen reichen Niederschlag, welcher nach Zusatz von 5 cbcm. Wasser noch vorhanden war. Nach Zusatz von fernern 5 cbcm. Wasser zeigte sich nur noch eine sehr schwache Trübung, die bei Zusatz von noch 0,8 cbcm. Na_2SO_4 -Lösung deutlich wurde.

5 cbcm. α -Salz + 5 cbcm. Wasser mussten mit 0,8 cbcm. Na_2SO_4 versetzt werden, um dass eine schwache, bleibende Trübung entstand. Dahingegen war für 5 cbcm. α -Salz + 5 cbcm. β -Salz ein Zusatz von 1,95 cbcm. Na_2SO_4 erforderlich, ehe sich eine derartige Trübung zeigte; das β -Salz scheint also hier auf das α -Salz lösend zu wirken.

5 cbcm. β -Salz gaben mit 1—3 cbcm. Na_2SO_4 keine Trübung.

5 cbcm. β -Salz gaben mit 4—5 cbcm. Na_2SO_4 und mehr eine bei Umschüttelung wieder verschwindende Trübung.

5 cbcm. β -Salz gaben erst mit 10,4 cbcm. Na_2SO_4 eine schwache, bleibende Trübung.

Bei einem zweiten Versuch forderten 5 cbcm. β -Salz 10,3 cbcm. Na_2SO_4 , bei einem dritten 10 cbcm. β -Salz 20,8 cbcm. Na_2SO_4 . Die Ergebnisse sind also ebenso constant wie bei einer gewöhnlichen Titrierung, dieses natürlich unter der Voraussetzung, dass die Temperatur constant ist. Diese war bei diesen Versuchen $18-19^\circ$, aber als sie sich auf $23-24^\circ$ belief, forderten 5 cbcm. β -Salz, um eine permanente Trübung zu geben, 11,05 cbcm. Na_2SO_4 , bei 15°) dahingegen aber nur 9,3 bis 9,4 cbcm. Bei einem Zusatz von mehr Na_2SO_4 wurde die Trübung stärker, doch behielt sie den Charakter einer feinen Emulsion bei. Nach einer längern Zeit setzte sich der Niederschlag in Form einer am Boden und an den Wänden des Gefässes haftenden, aus feinen Tropfen bestehenden Belegung ab, sich vollständig von dem flockigen Niederschlag des α -Salzes unterscheidend. Der Unterschied im Aussehen dieser beiden Niederschläge ist so gross, dass sich auf Grund desselben sogar kleine Mengen α -Salz entdecken lassen. Bei mässiger Erwärmung klärt sich die trübe Flüssigkeit, um bei Abkühlung sich wieder zu trüben, ganz wie es beim α -Salz der Fall ist.

2. Das Verhalten gegen Chlornatrium.

a) Gesättigte Kochsalzlösung.

5 cbcm. α -Salz forderten, um einen gelatinösen Niederschlag zu geben, nur einen Tropfen NaCl -Lösung.

5 cbcm. β -Salz mussten, ehe eine bleibende Trübung sich zu bilden begann, mit 1 cbcm. NaCl -Lösung versetzt werden.

b) 1 Volumen gesättigte Kochsalzlösung + 1 Volumen Wasser.

5 cbcm. α -Salz wurden von einem Tropfen NaCl -Lösung gefällt.

5 cbcm. β -Salz forderten für eine permanente Trübung 2,9 cbcm. NaCl -Lösung.

1) Bei dieser Temperatur war indessen die Natriumsulfatlösung übersättigt und sie schied leicht Krystalle aus.

c) 1 Volumen gesättigte Kochsalzlösung + 3 Volumen Wasser.

5 ccm. α -Salz forderten für eine nach Umschüttelung bleibende Trübung ungefähr 0,3 ccm. NaCl-Lösung.

5 ccm. β -Salz forderten 14,5 ccm.

d) 1 Volumen gesättigte Kochsalzlösung + 7 Volumen Wasser.

5 ccm. α -Salz gaben mit 0,6—0,8 ccm. NaCl eine deutliche Trübung.

5 ccm. β -Salz gaben noch nach Zusatz von 54 ccm. NaCl-Lösung eine ganz klare Mischung.

Von einer Mischung von 1 Volumen gesättigte Kochsalzlösung mit 19 Volumen Wasser musste, um 5 ccm. α -Salz deutlich zu trüben, 2 ccm. zugesetzt werden; bei Zusatz von mehr Kochsalzmischung nahm die Trübung nur unbedeutend zu. Sehr verdünnte (zehntelnormale) Kochsalzlösung schlug die Lösung des α -Salzes nicht nieder.

3. Das Verhalten gegen Natrium- und Kaliumnitrat.

5 ccm. α -Salz gaben mit 0,5 ccm. einer 10procentigen Natriumnitratlösung eine stärkere Trübung als 5 ccm. β -Salz mit 20 ccm. derselben Lösung. Bei einem andern Versuch (die Volumen nicht abgemessen) wurde das β -Salz von der Natriumnitratlösung durchaus gar nicht niedergeschlagen, während das α -Salz sich als ein flockiger, leicht filtrirbarer Niederschlag absetzte.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kaliumnitratlösung fällte eine verdünnte Lösung von β -Salz gar nicht. (Wurde zu der klaren Mischung noch gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt, so entstand dahingegen eine starke Trübung.) Das α -Salz hinwiederum wurde von dieser Lösung ebenso gut wie von den andern gefällt.

Des Vergleiches wegen wurde eine verdünnte Lösung gemischter ochsengallensaurer Natriumsalze untersucht. Diese Lösung (welche von verdünnten Säuren gefällt wurde) zeigte bei einem Zusatz von gesättigter Natriumsulfat- oder Kaliumnitratlösung keine Trübung, wohl aber bei einem Zusatz von

gesättigter Kochsalzlösung, dies jedoch nicht eher, als bis diese Lösung in vielfacher Menge zugesetzt worden war. Die dabei entstandene schwache Trübung oder Opalescenz verschwand sofort wieder, wenn einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden.

Aus den nun angeführten Versuchen geht hervor, dass das Natriumsalz der α -Säure die bisher als für die Schweinegalle charakteristisch angesehenen Eigenschaft, von concentrirten Neutralsalzlösungen gefällt zu werden, in einem bedeutend höheren Grade besitzt als das der β -Säure.

Zu den schon angeführten Beweisen für die Verschiedenheit der beiden Hyoglykocholsäuren dürfte inzwischen noch einer, und dazu einer der meist entscheidenden, gefügt werden können. Dieser ist dem Studium der Zersetzungsproducte der beiden Säuren zu entnehmen. Zeigen diese sich, unter der Voraussetzung einer gleichartigen Behandlung der beiden Säuren, deutlich verschieden, so ist auch das Material, aus dem sie dargestellt worden sind, mit Grund als verschiedenartig zu betrachten.

Ich habe deshalb zu diesem Zweck einige Versuche ausgeführt, über welche ich in dem Folgenden berichten werde.

Dass die Säuren der Schweinegalle bei Behandlung mit starken Basen sich in Uebereinstimmung mit den übrigen Gallensäuren in die entsprechende Cholalsäure, sowie in Glykokoll und Taurin zersetzen würden, war sehr wahrscheinlich. Strecker hat nachgewiesen, dass die α -Hyoglykocholsäure bei hinreichend intensiver Behandlung mit Kalilauge eine Hyocholalsäure erzeugt; den mit dieser verbundenen Component hat er zwar nicht im Zusammenhang damit dargestellt, dahingegen aber bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Hyoglykocholsäure Glykokoll erhalten, welches also als der zweite Bestandtheil der natürlichen Schweinegalle zu betrachten wäre. Von Taurin sind, wie schon erwähnt, nur Spuren in der Schweinegalle erhalten worden.

Zur Decomponirung der Säuren der Schweinegalle habe ich mich theils concentrirter Kali- oder Natronlauge, theils

gesättigter Barytlösung bedient. Gilt es nur die fragliche Hyocholalsäure darzustellen, so hat die erstere Methode den Vorzug, indem die stickstoffhaltige Säure vollständiger von Kali oder Natron als von Baryt zerlegt wird. Aber will man auch den stickstoffhaltigen Component, das Glykokoll oder Taurin, untersuchen, so ist es schwer, diese Stoffe aus der alkalischen Lösung zu isoliren, sofern man zur Zersetzung nicht Baryt angewandt hat. In solchem Falle ist hinwiederum die gleichzeitig erhaltene Hyocholalsäure gewöhnlich einer erneuten Behandlung mit Alkali zu unterwerfen, um dieselbe von eingemischter stickstoffhaltiger (d. h. noch unzersetzter) Gallensäure zu befreien.

Aus einer grösseren Quantität β -hyoglykocholsauren Natriums (Reste, welche bei der oben beschriebenen, umständlichen Reinigung des genannten Salzes erhalten worden sind) wurde entsprechendes Bariumsals mittelst Fällung mit Chlorbarium erhalten. Die Lösung wurde von dem zu einer zähen Masse zusammengeschnolzenen Niederschlag abgossen, der Niederschlag in warmem, verdünnten Spiritus gelöst und die Lösung (durch einen warmen Trichter) in einen geräumigen Kolben hinabfiltrirt, wo das Bariumsals bei Abkühlung wieder zum Theil als eine dickflüssige, zähe Flüssigkeit ausschied. In den Kolben wurde auch eine grössere Menge krystallisirtes Bariumhydrat gebracht und alles zusammen sodann im Wasserbad erhitzt. Nachdem der Alkohol verdunstet war, wurden nach und nach neue Mengen Bariumhydrat zugesetzt, bis die heisse Flüssigkeit dasselbe nicht länger auflösen vermochte. Das gallensaure Bariumsals schied sich hierbei vollständig aus und bildete eine an den Wänden des Gefässes haftende, kleberige, gelbbraun gefärbte Schicht, welche, wie es den Anschein hatte, während des ganzen Versuches unverändert blieb. Um zu verhindern, dass der Inhalt des Kolbens allzu bald trocken kochte, wurde der Kolben mittelst eines Pfropfens verschlossen, durch den eine lange Glasröhre geschoben war, in welcher sich das abgedampfte Wasser condensirte und aus der es dann wieder in den Kolben zurückfloss. Nach einer Erhitzung von ungefähr 14 Stunden

wurde von dem gelbbraunen Bodensatz eine Probe genommen, welche bei Abkühlung sofort erstarrte, hart und spröde wurde und nach Kochen mit Soda eine Lösung gab, aus der sich mit Säuren ein weisser, flockiger, nicht, wie die β -Hyoglykocholsäure, gleich zusammenbackender Niederschlag erhalten liess, der bei Erhitzung mit Natronkalk nur Spuren von Ammoniak zeigte. Die Hauptmenge wurde indessen noch einen Tag über Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Kolbens zeigte fortfahrend dasselbe Aussehen, d. h. er bestand aus einer an den Wänden des Gefässes haftenden, gelbbraunen Masse und einer klaren, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Diese wurde abgegossen, worauf sie bei Abkühlung Krystalle von Bariumhydrat in grosser Menge absetzte. Das Filtrat von diesen enthielt nur Spuren von gallensaurem Salz, denn Proben dieses Filtrates gaben bei Uebersättigung mit Säure nur eine Opalescenz oder einen äusserst geringen Niederschlag. Das Filtrat wurde mit etwas Wasser verdünnt und sodann durch wiederholte Einleitung von Kohlensäure von dem grössten Theil des Baryts befreit. Was von dem Baryt zurückgeblieben war, wurde durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure sodann durch Digestion mit Bariumcarbonat entfernt. Das zuletzt erhaltene, nur sehr schwach alkalisch reagirende Filtrat wurde stark concentrirt und mit einer grossen Menge 96 procentigem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit trat Krystallisation ein, und nach ein paar Tagen hatte sich eine nicht unbedeutende Menge langer, feiner, prismatischer, farbloser Krystalle gebildet. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet; die Masse verhielt sich wie Glykokoll, indem dieselbe einen süssen Geschmack hatte und Kupferoxydhydrat zu einer blauen Flüssigkeit auflöste, aus der bei Eindampfung feine, blaue Krystallnadeln erhalten wurden, doch zeigte sie sich ausserdem auch schwefelhaltig. Da also hier wahrscheinlich eine Mischung von Glykokoll und Taurin vorlag, so behandelte ich die krystallisirte Substanz mit Salzsäure, dampfte die Lösung zur Trockne ein und behandelte sodann den Rückstand mit absolutem Alkohol, der ihm, obschon ziem-

lich schwer und langsam, zum grössten Theil auflöste. Der vom Alkohol nicht aufgelöste Rest wurde von Neuem mit Salzsäure versetzt, dann eingedampft und nachher wieder mit Alkohol behandelt u. s. w., auf welche Weise es gelang, den bei Weitem grössten Theil der Substanz in alkoholische Lösung zu bringen. Diese Lösung krystallisirte bei Eindampfung in langen, platten, oft sternförmig gruppirten Prismen, die sich in Wasser mit grösster Leichtigkeit auflösten und unzweifelhaft aus chlorwasserstoffsäurem Glykokoll bestanden. Um aus ihnen reines Glykokoll darzustellen, wurde die stark sauer reagirende Wasserlösung mit soeben ausgefälltem Bleioxydhydrat gekocht. Das hierbei erhaltene klare und farblose Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoffwasser in so geringem Ueberschuss wie möglich gefällt, filtrirt und eingetrocknet, wobei eine in Wasser leicht lösliche Substanz erhalten wurde. Durch Umkrystallisiren gereinigt, gab diese Substanz eine Lösung, aus der durch langsame Eindampfung farblose, wie Glas glänzende, harte, luftbeständige, sehr gut entwickelte rhombische Platten und Prismen erhalten wurden, von denen einige nahezu ein Centimeter lang waren. Zwischen Papier ausgepresst, gaben diese Prismen ein schneeweisses, süssschmeckendes Pulver, welches bei Erhitzung bis auf 100° so gut wie nichts (bei einem Versuch $0,07\%$) an Gewicht verlor. Die Analyse des gehörig getrockneten Präparates gab folgendes Resultat:

0,2744 gr. gaben 0,3267 gr. CO_2 und 0,1737 gr. H_2O .

0,5397 gr. forderten bei N-Bestimmung 86,8 ccm. Säure = 0,106764 gr. N.

0,2511 gr. gaben nach Schmelzung mit Soda und Salpeter 0,0023 gr.

BaSO_4 , entsprechend 0,0003 gr. S.

In Procenten:

		Berechnet für Glykokoll:	Gefunden:
C_2	24	32,00	32,43
H_5	5	6,67	7,03
N	14	18,67	18,10
O_2	32	42,66	(42,32)
	75	100,00	
(S)		0	0,12)

Die Substanz war also Glykokoll, das nur Spuren von Schwefel, d. h. wahrscheinlich von Taurin, enthielt.

Behufs fernerer Gewissheit wurde aus derselben Glykokollkupferoxyd, das haarfeine, blaue Nadeln bildete, dargestellt und dasselbe, nachdem es durch Umkrystallisirung gereinigt worden war, nach Trocknung über Schwefelsäure analysirt:

0,1218 gr. verloren beim Erhitzen auf 103—105° 0,0094 gr. an Gewicht und gaben nach Glühung 0,0426 gr. Kupferoxyd.

In Procenten:		
	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$:	
Cu	27,57	27,91
H ₂ O	7,85	7,72

Der eben erwähnte, nach Behandlung mit Salzsäure in Alkohol ungelöste Rückstand wurde in Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Salzsäure sauer gemacht und mit Alkohol in grossem Ueberschuss versetzt, wo sich dann allmählich lange, feine Krystallnadeln absetzten. Diese wurden gesammelt, zwischen Papier ausgepresst und wieder in Wasser gelöst; die Lösung gab beim freiwilligen Eintrocknen lange Nadeln, die den Glykokollkrystallen nicht glichen und keinen süssen Geschmack hatten. Dahingegen gab eine kleine Probe nach Schmelzung mit Soda + Salpeter starke Reaction mit Chlorbarium. Die Hauptmenge, welche jedoch nur 0,2176 gr. ausmachte, verlor bei Erhitzung auf 110° nicht merkbar an Gewicht. Da diese Substanz also ohne Zweifel Taurin war, so versuchte ich es, sie durch Ueberführung in die von Lang entdeckte Verbindung von Taurin und Quecksilberoxyd zu reinigen. Soeben gefälltes Quecksilberoxyd wurde zwar auch in nicht unbedeutender Menge in der Wasserlösung der Substanz gelöst, aber bei Aufkochung der filtrirten Lösung zeigte die Flüssigkeit sich nur opalescirend; der von Lang erwähnte weisse, schwere Niederschlag entstand nicht. Da ich es nicht wagte, mit dem geringen Material, worüber ich verfügte, verschwenderisch zu sein, so nahm ich von ferneren Versuchen in dieser Richtung Abstand, löste alles in Salzsäure und fällte das Quecksilber mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Das Filtrat wurde bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, wo dann das Taurin wieder in sehr feinen, farblosen, bis

ein paar Centimeter langen Nadeln auskrystallisirte. Diese Nadeln wurden vorsichtig zwischen Papier ausgepresst, pulverisirt, bei 100° getrocknet und analysirt:

0,1174 gr. gaben nach Schmelzung mit Soda und Salpeter 0,2225 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,030558 gr. S oder 26,03%. Die Formel $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3$ fordert 25,60% Schwefel.

Das reine Material war für mehrere Bestimmungen nicht ausreichend. Aus den Mutterlaugen und Resten wurde noch eine kleine Quantität von Taurinkrystallen (nur 0,0573 gr.) erhalten, welche aber bedeutend verunreinigt waren und eine gelbliche Farbe hatten. Eine mit ihnen mehr in qualitativer als quantitativer Hinsicht vorgenommene Stickstoffbestimmung gab zwar, wie zu erwarten war, ein allzu niedriges Resultat (6,8 anstatt 11,2%), zeigte auf alle Fälle aber, dass die Substanz stark stickstoffhaltig war.

Die Darstellungsweise, die Eigenschaften, vor Allen aber der Schwefelgehalt des untersuchten Stoffes charakterisiren denselben inzwischen hinreichend und unzweideutig als Taurin. Die Möglichkeit, diesen Stoff auch aus der Galle des Schweines zu erhalten, voraus sehr wahrscheinlich, dürfte also jetzt als vollständig bewiesen betrachtet werden können. Aus dem Obigen geht übrigens hervor, dass die erhaltene Menge Taurin im Vergleich mit der des gleichzeitig gebildeten Glykokolls sehr gering war.

Bei der Zersetzung von α -hyoglykocholsaurem Barium mittelst einer warmen gesättigten Barytlösung war der Verlauf ganz mit dem soeben beschriebenen übereinstimmend. Der einzige Unterschied war der, dass das als Endproduct erhaltene unlösliche Bariumsalz auch in Wärme eine härtere und festere Consistenz als das aus dem β -Salz dargestellte hatte. Aus der von ihm abgegossenen, von auskrystallisirtem Bariumhydrat abgesehenen Lösung wurde der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, und der Ueberschuss von dieser sodann durch Digestion mit Bariumcarbonat entfernt. Die filtrirte, stark concentrirte, schwefelsäurefreie Lösung wurde mit dem 10—12fachen Volumen 96procentigen Alkohols untermischt, wo dann nach kurzer Zeit eine reiche,

voluminöse, aus langen, feinen Nadeln bestehende Krystallisation entstand. Die Krystalle wurden sanft ausgepresst, an der Luft getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert, wobei dieselben als harte, dicke, farblose, glasglänzende rhombische Prismen auftraten, die in Allem dem Glykokoll ähnelten und einen süßen Geschmack hatten. Nach noch einer Umkrystallisierung und Auspressung zwischen Papier wurden sie mit folgendem Resultat analysirt:

0,3144 gr. verloren bei Erhitzung auf circa 95° nur 0,0004 gr. an Gewicht.

0,2659 gr. gaben 0,3184 gr. CO₂ und 0,1721 gr. H₂O.

0,1348 gr. neutralisirten bei der N-Bestimmung 20,24 chem. Säure = 0,024895 gr. N.

In Procenten:

		Berechnet für Glykokoll:	Gefunden:
C ₂	24	32,00	32,65
H ₅	5	6,67	7,19
N	14	18,67	18,47
O ₂	32	42,66	—
	75	100,00	—

Zwei verschiedene Prüfungen auf Schwefel zeigten übereinstimmend, dass die Substanz von diesem Stoffe vollständig frei war.

Aus der Mutterlauge der analysirten Krystalle wurde durch Erwärmen mit eben gefälltem Kupferhydrat und durch Eindampfen der erhaltenen blauen, filtrirten Lösung Glykokollkupferoxyd in der Form von feinen, blauen Krystallnadeln dargestellt und dieses dann, nach Auspressung und Trocknung über Schwefelsäure, analysirt:

0,5963 gr. verloren bei Erhitzung auf 110° 0,0448 gr. an Gewicht. Dieser Gewichtsverlust entspricht 7,51% Wasser, während die Formel Cu(C₂H₄NO₂)₂ + H₂O 7,85% fordert.

0,1939 gr. wasserfreier Substanz gaben bei Glühung 0,073 gr. CuO.

0,2130 gr. neutralisirten bei der N-Bestimmung 22,6 chem. Säure = 0,027823 gr. N.

In Procenten:

		Berechnet für Cu(C ₂ H ₄ NO ₂) ₂ :	Gefunden:
Cu		29,92	30,04
N		13,26	13,06

Auf meinen Wunsch hat Herr Professor W. C. Brögger an der Hochschule zu Stockholm die Güte gehabt, die auf die jetzt beschriebene Weise aus der β - und der α -Hyoglykocholsäure erhaltenen Glykokollkrystalle von seinem Amanuensis Herrn C. Morton krystallographisch untersuchen und mit einander vergleichen zu lassen. Bei dieser Untersuchung, für welche ich hiermit bitte, den Herren Brögger und Morton meinen aufrichtigen Dank aussprechen zu dürfen, zeigte es sich, dass beide Krystallproben hinsichtlich der Krystallform identisch waren und in ihrer Form vollständig mit ältern Angaben über die Krystallform des Glykokolls übereinstimmten.

Es ist also ausser allen Zweifel gestellt, dass beide in der Schweinegalle in bedeutenderer Menge vorkommenden Säuren Glykokollverbindungen sind und sie den Namen Hyoglykocholsäure somit mit Recht verdienen. Die Verschiedenheit zwischen ihnen muss also entweder darauf beruhen, dass die in sie eingehenden stickstofffreien Componenten ungleichartig sind, oder auch ist sie möglicherweise durch die Art und Weise bedingt, auf welche Glykokoll und Cholsäure in ihnen mit einander eine Verbindung eingehen. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, ist es die erstere Alternative, welche hier vorliegt. Die Galle des Schweines giebt, ebenso wie die des Ochsen und des Menschen nach den neuesten Untersuchungen, wenigstens zwei verschiedene Cholsäuren.

Dass die β -Hyoglykocholsäure Taurocholsäure eingemischt enthält, ist bereits erwähnt worden, und den Anlass, dies zu untersuchen, gab gerade der eben beschriebene Fund von Taurin unter den Decompositionproducten dieser Säure. Bei der Zersetzung der α -Säure aber wurde vollständig schwefelfreies Glykokoll so gut wie unmittelbar erhalten, und ich hatte daher keinen Anlass, im Zusammenhang damit nach Taurin zu suchen. Da es sich indessen gezeigt hatte, dass auch die α -Säure etwas Schwefel enthielt, so behandelte ich von Neuem eine ziemlich grosse Quantität¹⁾ α -Bariumsalz

¹⁾ Dieselbe wurde leider nicht gewogen, doch dürften es 30–40 gr. gewesen sein.

mit Barythydrat in der Absicht, wenn möglich, aus demselben Taurin zu erhalten. Die nach der beinahe vollständigen Entfernung des Baryts (die Lösung war fortfahrend schwach alkalisch von $\text{Ba}(\text{OH})_2$) ausgefallten Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit (schwefelsäurefreier) Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem er sich allmählich beinahe vollständig löste. Das, was nach einigen solchen Behandlungen sich noch nicht gelöst hatte und worin das Taurin, wenn solches zugegen war, sich concentrirt haben musste, wurde (mit stark saurer Reaction) in Wasser gelöst und mit Alkohol in grossem Ueberschuss versetzt. Aber selbst nach 24 Stunden zeigte sich noch nicht eine Spur von Krystallisation. War Taurin zugegen, so konnte es also nur in einer äusserst geringen Menge sein. Die ganze Lösung wurde nun zur Trockne eingedampft, der strahlig krystallinische, hauptsächlich aus Glykokollchlorhydrat bestehende Rückstand in Wasser gelöst, mit (schwefelfreiem) Natriumhydrat und Salpeter versetzt, eingetrocknet und in einem silbernen Gefäss geschmolzen. Als die geschmolzene Masse in Wasser gelöst wurde, verblieb ein weisses Pulver ungelöst, und dasselbe löste sich auch dann nicht, als die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht worden war. Dieses Pulver, dessen Menge gering war und nur einige Centigramm betrug, verhielt sich wie Bariumsulfat; das Filtrat davon enthielt keine Schwefelsäure, wohl aber Barium. Die von der Bereitung herrührende kleine Barytmenge war also mehr als hinreichend gewesen, alle die Schwefelsäure auszufällen, welche bei der Verbrennung entstanden war und welche, so viel ich verstehen kann, nicht gern von etwas Anderem als einer, von dem decomponirten α -Bariumsalz herstammenden, freilich sehr geringen Menge Taurin herrührte.

Wie bereits erwähnt worden ist, gelingt es schwerlich, die Hyoglykocholsäuren mittelst Behandlung mit Bariumhydrat vollständig zu decomponiren; hierzu ist eine Behandlung mit Natronlauge zweckentsprechender. Die Erwärmung im

Wasserbad muss im Allgemeinen mehrere Tage fortgesetzt werden, und da sowohl die hyoglykocholsauren wie die hyocholalsauren Natriumsalze in Natronlauge unlöslich sind, so kann man die Einwirkung der letztern auf geeignete Weise erleichtern, indem man die Lauge dann und wann abgiesst, das Natriumsalz in etwas Wasser auflöst und dann die Lauge wieder zumischt, wobei das Natriumsalz wieder ausgefällt wird, jetzt aber feiner zertheilt, so dass es der Einwirkung des Alkalis mehr ausgesetzt ist als voraus. Die einzige sichere Weise, sich davon zu überzeugen, dass die Hyoglykocholsäure sich vollständig in Hyocholalsäure umgewandelt hat, ist die Untersuchung des Stickstoffgehalts der ausgefallten Säure; natürlicherweise muss dieser = 0 sein, ehe die Behandlung abgeschlossen werden darf. Hat die Einwirkung aufgehört, so wird die Lauge, welche gewöhnlich nur eine sehr geringe Menge Hyocholalsäure aufgelöst enthält, abgegossen; die im Kolben zurückbleibende gelbbraune, kleberige, bei Abkühlung schnell hart werdende Masse wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt, wo dann ein sehr voluminöser, nicht zusammenbackender, bei Erhitzung in der Flüssigkeit schmelzender Niederschlag von Hyocholalsäure entsteht.

Die auf diese Weise aus der α - und der β -Hyoglykocholsäure dargestellten Hyocholalsäuren zeigten mit einander eine grosse Uebereinstimmung, waren aber nicht identisch. In Uebereinstimmung mit der voraus angewandten Bezeichnung werde ich sie im Folgenden durch die Buchstaben α und β unterscheiden.

Die α -Hyocholalsäure ist voraus von Strecker¹⁾ dargestellt worden, welcher auf Grund von Analysen der Säure und ihres Bariumsalzes, sowie anlässlich ihrer Relation zur Hyocholinsäure für sie die Formel $C_{25}H_{40}O_4$ aufstellte. Er giebt an, sie bei langsamer Eindampfung ihrer Aetherlösung «in rundlichen Krystallen» (?) von der Grösse eines Stecknadelknopfes, dahingegen bei Zusatz von Wasser zu einer verdünnten Lösung in Alkohol + Aether zuweilen in

¹⁾ Ann. d. Chem., Bd. 70, S. 192—195.

mikroskopischen, sechsseitigen Platten erhalten zu haben, erklärt aber dabei, dass die Säure «nur geringe Neigung zu krystallisiren» habe. Mir ist es nicht geglückt, die Säure krystallisirt zu erhalten, obschon ich dieses Ziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht habe.

Ausgefällt aus der Wasserlösung des Natriumsalzes mittelst Salzsäure bildet die α -Hyochohalsäure einen weissen, dicken, anfangs äusserst voluminösen Niederschlag (so dass bei mässig concentrirten Lösungen die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt), der nach und nach mehr feinkörnig und compact wird und ohne Schwierigkeit sich filtriren und waschen lässt. Nach starker Auspressung bildet die Säure weisse Klumpen, die bei gelinder Erwärmung im Wasserbad unter Ausscheidung von Wasser zu einer in der Wärme zähen und fadenziehenden, gelblichen, seidenglänzenden Masse zusammenschmelzen, welche bei Abkühlung sofort hart und spröde wird und dann leicht pulverisirt werden kann. Diese pulverisirte, völlig trockene Säure schmilzt nicht in Wasserbadwärme, auch nicht, wenn das Gefäss, in welchem sie verwahrt ist, in kochendes Wasser gesenkt wird, wohl aber, wenn man sie im Trockenschrank auf 100° erhitzt¹⁾, und man erhält dann bei Abkühlung einen klaren, gelben, spröden, harzähnlichen Stoff, welcher bei Pulverisirung sich im höchsten Grad elektrisch erweist. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und auch in Aether, so dass sie nicht, gleich der α -Hyo-glykocholsäure, aus der Spirituslösung mit Aether gefällt wird. Sie wird auch in Eisessig und natürlich auch leicht von verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten gelöst. In Wasser ist sie ebenfalls etwas löslich, und dies in höherem Grade in warmem als in kaltem. Wird die pulverisirte Säure auf blaues Lackmuspapier gelegt und mit Wasser befeuchtet, so färbt das Papier sich stark roth. In Folge ihrer Löslichkeit hat die Säure auch einen ausgeprägt bitteren Geschmack. Ihre

1) Dies beruht natürlicherweise darauf, dass das Thermometer des Trockenschrankes in der Regel eine etwas niedrigere Temperatur ergibt als diejenige, welche in dem untern Theil des Schrankes, wo die erhitzten Substanzen placirt sind, herrschend ist.

Alkohollösung ist rechtsdrehend; die spec. Rotation wurde zu $(\alpha)_D = +5,9^\circ$ (im Mittel von 2 Versuchsserien) bestimmt. Die Hyocholalsäure lässt sich ebenso wenig als die gekoppelte Schweinegallensäure titrieren.

Die jetzt gegebene Beschreibung passt auch in allem Wesentlichen für die aus der β -Hyoglykocholsäure dargestellte β -Hyocholalsäure. Diese Säure schmolz etwas leichter¹⁾, auch war sie in einem noch höheren Grade elektrisch als die α -Hyocholalsäure, und ihre spec. Rotation wurde in zwei Versuchsserien zu $(\alpha)_D = +6,3^\circ - +7,3^\circ$ bestimmt, im Uebrigen aber zeigte sie die grösste Aehnlichkeit mit der α -Säure. Dahingegen zeigen die Salze der beiden Säuren augenscheinliche und bestimmte Verschiedenheiten. Ich habe in dieser Hinsicht besonders die Natriumsalze untersucht.

Das α -Natriumhyocholalat scheidet sich aus einer warmen, concentrirten Wasserlösung bei Abkühlung in Form von weissen Flocken ab, welche unter dem Mikroskop sich aus gefalteten Häutchen bestehend zeigen, die in ihrem Aussehen denjenigen ähneln, in deren Form das entsprechende hyoglykocholsaure Natrium Salz auftritt, und welche, gleich diesem Salze, anfangs zu zähen, später spröden, durchscheinenden Massen zusammentrocknen. In Alkohol ist das Salz dahingegen sehr leicht löslich.

Das Natrium Salz der β -Hyocholalsäure zeigt aber ein entgegengesetztes Verhalten. Wenn eine alkoholische Lösung

1) Der Unterschied ist jedoch sehr unbedeutend. Die Schmelzpunkte der Hyocholalsäure, ebenso wie die der Hyoglykocholsäuren, lassen sich nicht exact bestimmen, indem diese Substanzen allmählich in den flüssigen Zustand übergehen und nach der Erstarrung fortfahrend klar und durchscheinend sind. Bei Versuchen mit Erhitzung sorgfältig getrockneter, pulverisirter Säure in Capillarröhren habe ich zu finden geglaubt, dass die α -Hyocholalsäure bei ungefähr 106° zu schmelzen begann und bei ungefähr 112° vollständig geschmolzen war, während die entsprechenden Zahlen für die β -Säure $103-107^\circ$ waren; auf Genauigkeit aber können diese Zahlen keinen Anspruch machen. Wenn geschmolzene Proben von der α - und der β -Hyocholalsäure pulverisirt und dann gleichzeitig im Trockenschrank, dessen Thermometer $+85^\circ$ zeigte, erhitzt wurden, so verblieb die erstere Säure unverändert, während die letztere allmählich vollständig schmolz.

des rohen Salzes concentrirt wird, so scheidet die Natrium-
 Verbindung als Krystalle aus, die nicht selten so gross sind,
 dass sie sich mit dem blossen Auge wahrnehmen lassen.
 Unter dem Mikroskop zeigt sich dieser krystallinische Nieder-
 schlag aus ziemlich grossen, scheinbar rectangulären; sehr
 dünnen Tafeln bestehend. Bei Eindampfung der alkoholischen
 Mutterlauge werden wieder neue Portionen krystallisirten Salzes
 erhalten. Dieses ist so gut wie unlöslich in absolutem Alko-
 hol, bei Zusatz von nur wenig Wasser aber löst es sich leicht.
 Die Alkohollösung wird von Aether gefällt: der pulverförmige
 Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop sehr kleine, runde
 Körner, ohne deutliche Krystallform. In Wasser löst das
 krystallisirte Natriumsalz sich sehr leicht; die concentrirte
 Lösung setzt nicht eher Salz ab, als bis sie beinahe bis zur
 Trockne eingedampft ist, wo dann in dem syrupösen Rück-
 stand Krystallisationen auftreten, die unter dem Mikroskop
 sich aus dünnen, vier- oder sechsseitigen Tafeln bestehend
 zeigen, welche den aus der Alkohollösung auskrystallisirten
 sich ähnlich erweisen.

In seinem Verhalten zu den meisten Reagentien stimmen
 die Natriumsalze der α - und der β -Hyocholalsäure beinahe
 ganz überein. Zu den in dem Folgenden angeführten ver-
 gleichenden Versuchen wurden von beiden Salzen 1 procentige
 Lösungen angewandt. Diese Lösungen hatten schwach, aber
 deutlich alkalische Reaction und einen stark bitteren Geschmack.
 Zu einem Cubikcentimeter von der Lösung wurden 1—2 Tropfen
 des angewandten Reagens gegeben. Mit Chlorbarium (Chlor-
 calcium, Magnesium- und Zinksulfat) entstand hierbei ein
 flockiger, bei Erhitzung in der Flüssigkeit schmelzender Nieder-
 schlag. Die meisten Salze von schweren Metallen (Silbernitrat,
 Kupfersulfat, Kobalt- und Nickelnitrat, Mangan- und Ferro-
 sulfat, Zinnchlorür, Bleiessig) gaben sehr voluminöse, gela-
 tinöse Niederschläge, welche bei Aufkochung mehr schwer
 und compact wurden, aber nicht schmolzen. Quecksilber-
 nitrat, Alaun und Chromalaun gaben dahingegen bei Erhitzung
 schmelzende Niederschläge. Eisenchlorid erzeugte einen hell-
 gelben, gelatinösen Niederschlag, welcher beim Kochen dunkler

und mehr pulverförmig wurde. Quecksilberchlorid gab in Kälte nur eine sehr unbedeutende Trübung, welche bei Erwärmung aber zunahm, so dass die ganze Flüssigkeit milchig wurde. Bleizucker rief gelatinöse, beim Kochen schmelzende Niederschläge hervor. Eine gesättigte Lösung von Dinatriumphosphat schlug keines der Salze nieder. Wurde die Phosphatlösung mit so viel verdünnter Phosphorsäure versetzt, dass die Reaction nur sehr wenig sauer oder beinahe amphoter wurde, so waren hinwiederum nur ein paar Tropfen erforderlich, um 1 cbcm. von der Lösung des α -Salzes in einen gelatinösen, zusammenhängenden Klumpen zu verwandeln, der bei Erwärmung oder Zusatz von Wasser sich löslich zeigte, während dagegen 1,5—2 cbcm. Phosphatlösung nothwendig waren, um einen permanenten Niederschlag in 1 cbcm. β -Salzlösung hervorzurufen¹⁾. In demselben Verhältniss, in welchem der Säuregrad der Phosphatlösung ein grösserer wurde, gewann die Wirkung der Lösung auf die beiden Salze an Gleichartigkeit.

Noch deutlicher hervortretende Verschiedenheiten zeigten die Lösungen der beiden Natriumsalze in ihrem Verhalten zu Lösungen von neutralen Salzen (Natriumsulfat, Chlornatrium, Kaliumnitrat) und von Alkalien.

1. Bei circa 15° gesättigte Lösung von Natriumsulfat.
5 cbcm. α -Salz gaben mit 1 cbcm. Na_2SO_4 schwache, bei Umschüttelung verschwindende Trübung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 1,5 cbcm. Na_2SO_4 äusserst schwache, bleibende Opalescenz.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 1,7—2 cbcm. Na_2SO_4 schwache, bleibende Trübung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 2,5—3 cbcm. Na_2SO_4 eine etwas dickflüssige Mischung.

5 cbcm. α -Salz gaben mit 5 cbcm. Na_2SO_4 eine dickflüssige, gelatinöse Mischung, welche bei mässiger Erwärmung

¹⁾ In Uebereinstimmung hiermit wurde eine Lösung des α -Salzes leichter als eine des β -Salzes von normalem, saurem Urin gefällt, während alkalisch reagirender Urin keine derselben fällte.

sich klärte; bei Abkühlung trat wieder ein feinflockiger Niederschlag auf.

5 ccm. β -Salz wurden nicht einmal nach Zusatz von 30 ccm. Na_2SO_4 getrübt.

2. Gesättigte Kochsalzlösung.

5 ccm. α -Salz + 1 Tropfen bis 0,1 ccm. NaCl = deutlicher, flockiger Niederschlag, welcher sich bei Schüttelung nur unvollständig wieder löst.

5 ccm. α -Salz + 0,2 ccm. NaCl = starker, flockiger Niederschlag, welcher bei Erwärmung sich löst, bei Abkühlung wiederkommt.

5 ccm. β -Salz + 0,1—0,7 ccm. NaCl = feine Trübung, welche bei Schüttelung verschwindet.

5 ccm. β -Salz + 0,7—0,8 ccm. NaCl = sehr schwache, bleibende Trübung.

5 ccm. β -Salz + 0,9—1 ccm. NaCl und mehr = starker, emulsionsartiger Niederschlag, welcher bei Aufkochung schmilzt und zum Theil an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigt, sich aber nicht löst.

3. Mischung von 1 Volumen gesättigter Kochsalzlösung und 3 Volumen Wasser.

5 ccm. α -Salz forderten 0,3 ccm. NaCl , ehe ein schwacher, bleibender Niederschlag entsand. Nach Zusatz von 1 ccm. NaCl war die ganze Flüssigkeit dick von einem flockigen Niederschlag angefüllt.

5 ccm. β -Salz gaben noch mit 5 ccm. NaCl keinen permanenten Niederschlag; mit 5,2—5,3 ccm. wurde eine deutliche Trübung erhalten, die bei Erhitzung eher noch an Stärke zunahm.

4. Bei ungefähr 13° gesättigte Lösung von Kaliumnitrat.

5 ccm. α -Salz gaben mit 1,3 ccm. KNO_3 eine schwache, aber deutliche Trübung. Mit 2 ccm., deutlicher aber noch bei grösserem Zusatz entstand ein voluminöser, gelatinösflockiger Niederschlag, der bei Erwärmung löslich war.

5 ccm. α -Salz gaben mit 30 ccm. KNO_3 eine kaum wahrnehmbare, mit 35 ccm. aber eine deutliche, beim Kochen nicht verschwindende Opalescenz.

5. Gesättigte Sodalösung.

2 ccm. α -Salz gaben mit ungefähr 0,5 ccm. einen flockigen, permanenten Niederschlag.

2 ccm. β -Salz forderten über 2 ccm. Na_2CO_3 , um eine permanente, emulsionsartige Trübung zu geben.

Bei Erwärmung lösten sich beide Niederschläge, um bei Abkühlung mit dem früheren Aussehen wieder aufzutreten.

Auf ganz dieselbe Weise wie die Sodalösung verhielt sich (10procentige) Natronlauge.

Die Natriumsalze der Hyocholalsäuren zeigen also gegen neutrale Salzlösungen ein Verhältniss, welches dem von den entsprechenden gekoppelten Gallensäuren gegen diese Lösungen gezeigten vollständig analog ist.

Gegen Säuren verhielten die beiden Natriumsalze sich gleichartig. Bei vorsichtigem Zusatz von schwacher ($\frac{1}{10}$ normaler) Salzsäure löste die niedergeschlagene Hyocholalsäure sich anfangs wieder, doch hörte dieses bald auf, und die ganze Flüssigkeit trübte sich von ausgefallter Säure, während ihre Reaction fortfahrend alkalisch war. Diese Trübung blieb auch bei Erwärmung. Ein fernerer Zusatz von Salzsäure gab einen reichen, flockigen Niederschlag, der sich nur mit Schwierigkeit in einem grossen Ueberschuss von starker Salzsäure löste. Die ausgefallten Hyocholalsäuren lösten sich dahingegen leicht in concentrirter Essigsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wurden sie, gleich andern Gallensäuren, mit klar gelber, bei gelinder Erwärmung mehr rothgelber Farbe und stark moosgrüner Fluorescenz gelöst.

In ihrem Verhalten zu Pettenkofer's Reaction stimmen die beiden Hyocholalsäuren mit einander und, wie es den Anschein hat, auch in hohem Grade mit der von Schotten¹⁾ beschriebenen Fellinsäure überein. Die Reaction misslingt

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XI, S. 268.

gewöhnlich, wenn sie durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der mit Rohrzucker versetzten Gallensäurelösung oder auch nach Neukomm's Modification ausgeführt wird. Wendet man hinwiederum eine mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure an und wärmt man die Mischung sodann vorsichtig, so erhält dieselbe allmählich eine dunkle, kirschrothe bis violette Farbe, die sich in ihrer Nuance von derjenigen unterscheidet, welche bei einer auf gleiche Weise ausgeführten Reaction die aus der Ochsgalle dargestellte, reine (vielleicht doch choleinsäurehaltige), krystalinische Cholalsäure, die des Vergleiches wegen gleichfalls untersucht wurde, zeigt. Ebenso zeigten die gefärbten Lösungen auch ein verschiedenes Verhalten bei spectroscopischer Prüfung. Die aus der Hyocholalsäure (gleichviel ob der α - oder der β -Säure) dargestellte Lösung zeigte eine starke diffuse Absorption im Grünblau und dasselbe deutliche Band im Orange (bei 22,9), von dem oben bei den gepaarten Säuren die Rede gewesen ist. Die gewöhnliche Cholalsäure hinwiederum gab eine mehr rosenroth gefärbte Lösung, die im Spectroskop ein gut markirtes Band im Gelbgrün, etwas rechts von D (bei 21,87), eine breite, starke Absorption im Grünblau (deren Mitte ungefähr bei 19,08, d. h. bei E lag), und ein sehr schwaches, undeutliches Band im Blau (ungefähr bei 16,2¹) zeigte. — Wurde die Reaction in Gemässheit mit der von Schotten für die Fellinsäure anempfohlenen Weise²) ausgeführt, d. h. durch Bestreichung eines mit einer Mischung von hyocholalsaurem Salze und Rohrzucker getränkten und dann getrockneten Streifens Filtrirpapier mit concentrirter Schwefelsäure, so trat die violette Farbe nach kurzer Zeit sehr deutlich hervor.

¹) Dieses Spectrum unterschied sich also bedeutend von den gewöhnlichen Angaben über die Lichtabsorption der durch Pettenkofer's Reaction entstehenden farbigen Lösung. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaction verschiedene Farbstoffe, je nach den Proportionen, der Temperatur u. s. w. der Reagentien, und diese Verhältnisse dürften wohl einer näheren Untersuchung werth sein.

²) Zuerst beschrieben von Strassburg in Pflüger's Archiv, Bd. IV S. 161, und von ihm angewandt, um Gallensäuren im Urin nachzuweisen.

Zu polarisirtem Lichte verhalten sich Lösungen von α - und β -hyocholalsaurem Natron verschiedenartig. Eine Wasserlösung vom α -Salz, die in Wärme bereitet und nach Abkühlung bis auf ungefähr 17° von dem abgesetzten Salz abfiltrirt war, erwies sich schwach linksdrehend (die spec. Rotation wurde zu $(\alpha)_D = -2,09^\circ$ bestimmt¹⁾). Eine Alkohollösung von diesem Salze war dahingegen dextrogyr [$(\alpha)_D = +6,2^\circ$]. Das krystallisirte β -Salz hinwiederum zeigte sich, gleich den andern gallensauren Salzen, in sowohl Wasser- wie Alkohollösungen rechtsdrehend, und die spec. Rotation der erstern Lösungen wurde zu $(\alpha)_D = +4,25^\circ$, die der letztern zu $(\alpha)_D = +6,56^\circ$ bestimmt²⁾).

Die beiden Hyocholalsäuren unterscheiden sich also bestimmt von einander durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Wasser und Alkohol, das verschiedenartige Verhalten dieser Salze zu gesättigten Salzlösungen und die verschiedenartigen optischen Eigenschaften derselben. Die Verschiedenheiten in der procentischen Zusammensetzung sind dahingegen von geringer Bedeutung. Die Analysen gaben folgende Resultate:

A. Für die α -Hyocholalsäure und deren Verbindungen:

Natriumsalz, dargestellt durch Lösung der Säure in Na_2CO_3 , Eintrocknung, Extraction mit Alkohol und Fällung mit Aether. Der zu einer zähen Masse zusammenbackende Niederschlag ging in einem Falle nach der Einwirkung von Aether während einer längeren Zeit in einen krystallinischen über, der aus einer Häufung undeutlicher, mikroskopischer

1) Da eine so schwache Drehung bei dem angewandten Instrument beinahe innerhalb der Grenzen der Observationsfehler fällt, so würde ich es nicht gewagt haben anzunehmen, dass die betreffende Lösung, im Gegensatz zu allen andern gallensauren Salzen, linksdrehend ist, sofern nicht mehrere verschiedene Serien von Versuchen mit Material von verschiedener Bereitung völlig übereinstimmende Resultate gegeben hätten.

2) Die ziemlich dunkelfarbige alkoholische Mutterlauge von auskrystallisirtem β -hyocholalsaurem Natrium zeigte ein etwas stärkeres Rotationsvermögen, oder $(\alpha)_D = +9,7^\circ$.

Prismen bestand. Dieses Präparat wurde bei 100° getrocknet und dann analysirt:

0,2980 gr. gaben 0,0511 gr. Na_2SO_4 , entsprechend 5,55% Na.
Die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NaO}_4$ fordert 5,40% Na.

Bariumsalz, bereitet durch Lösung des mittelst Chlorbarium in der Lösung des Natriumsalzes hervorgerufenen Niederschlages in Alkohol, Concentrirung der Lösung (wobei nicht eher Salz ausschied, als bis die Lösung Syrupconsistenz erhalten hatte), Fällung mit Wasser und Lösung des Niederschlages in kochendem Wasser, wo dann das Salz bei Abkühlung zum Theil in der Form von krystalloidalen Häutchen ausschied, die bei 100° getrocknet und analysirt wurden:

0,5496 gr. gaben 0,1111 gr. BaCO_3 oder 14,06% Ba.

Aus der Wasserlösung mittelst Eindampfen erhaltenes Salz:

0,1589 gr. gaben 0,0328 gr. BaCO_3 oder 14,35% Ba.

Strecker fand¹⁾ im Bariumsalz 14,24% Ba.

Die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{BaO}_4$ fordert 14,25% Ba.

Als dieses Bariumsalz auf circa 220° erhitzt wurde, begann es zu schmelzen, und es sinterte zu einer goldgelben, stark elektrischen Masse zusammen. Hierbei verloren 0,2592 gr. 0,0044 gr. oder 1,70% an Gewicht. Strecker fand bei ähnlichen Versuchen einen Gewichtsverlust von 1,4—1,8%. Die ebengenannte Formel fordert 1,87% H_2O .

Als das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Salz der Elementaranalyse unterworfen wurde, gaben

0,1479 gr. derselben 0,3425 gr. CO_2 und 0,1200 gr. H_2O .

In Procenten:

		Berechnet:	Gefunden:	Strecker:
C_{25}	300	63,62	63,16	63,1
H_{39}	39	8,27	9,01	8,5
Ba	68,5	14,53	—	14,24
O_4	64	13,58	—	—
	471,5	100,00		

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällung einer siedenden Lösung von Natriumsalz mit Silbernitrat. Der voluminöse, weisse Niederschlag wurde auf einem Saugfiltrum mit Wasser gewaschen, im Wasserbad getrocknet, pulverisirt, im

¹⁾ Ann. d. Chemie, Bd. 70. S. 193.

Trockenschrank bei 85—90° zu constantem Gewicht getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene, hell gelbbraune Pulver wurde analysirt:

0,4629 gr. wurden auf 120° erhitzt, wobei das Salz eine dunkelbraune Farbe annahm, aber kaum an Gewicht verlor. Bei Erhitzung auf 140—150° schmolz es, und es bildete dann nach Abkühlung eine schwarze, glänzende, harzartige Masse, die gleichwohl keine bedeutende Zersetzung erlitten zu haben schien. Der ganze Gewichtsverlust hierbei belief sich auf 0,0066 gr. oder 1,42%.

0,2514 gr. gaben nach Glühung 0,0503 gr. Ag oder 20,01%.

0,3250 gr. bei 140—150° getrockneten Salzes gaben 0,0655 gr. Ag = 20,15%.

0,4437 gr. bei 140—150° getrockneten Salzes gaben 0,0914 gr. Ag = 20,59%.

Die Formel $C_{25}H_{39}AgO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ fordert 5,02% H_2O ¹⁾ und 20,07% Ag, die Formel $C_{25}H_{39}AgO_4 + H_2O$ 20,41% Ag. Das wasserfreie Salz soll 21,13% Ag enthalten.

α -Hyocholalsäure in freiem Zustand, nach Schmelzung und Pulverisirung im Exsiccator und nachher bei ungefähr 100° getrocknet:

0,3595 gr. gaben 0,9458 gr. CO_2 und 0,3304 gr. H_2O .

0,1670 gr. gaben 0,0003 gr. Asche = 0,18%.

0,4550 gr. verloren bei Erhitzung bei 170—180° zu constantem Gewicht 0,0155 gr. oder 3,41% an Gewicht.

0,3158 gr. solcher bei 170—180° getrockneten Säure gaben 0,8628 gr. CO_2 und 0,2835 gr. H_2O .

Werden die erhaltenen Zahlen für wasser- und aschenfreie Säure berechnet, so erhält man in Procenten:

		Berechnet:	Gefunden:		Strecker im Mittel ²⁾ :
C_{25}	300	74,26	74,70	74,65	74,27
H_{40}	40	9,90	10,19	9,99	10,05
O_{14}	64	15,84	—	—	—
	404	100,00			

Nach dem etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt zu urtheilen, scheint die Bildung von Anhydrid bei 170—180° begonnen zu haben.

1) $\frac{1}{2} H_2O = 1,67\%$.

2) Die von Strecker analysirte Hyocholalsäure war bei 120° getrocknet worden. Ob sie dabei schmolz oder nicht, ist nicht erwähnt.

B. Für die β -Hyocholalsäure und deren Verbindungen.

Unter der Voraussetzung, dass die im Vorhergehenden für die β -Hyoglykocholsäure aufgestellte Formel richtig ist, muss die entsprechende Hyocholalsäure die Zusammensetzung $C_{24}H_{39}O_4$ haben.

Natriumsalz. A. Bereitet aus Bariumsalz durch Behandlung mit Soda, Eintrocknung, Extraction mit absolutem Alkohol, Fällung mit Aether, Trocknung bei 100° , Pulverisirung und dann Trocknung über Schwefelsäure:

0,4732 gr. gaben 1,1921 gr. CO_2 und 0,4002 gr. H_2O .

B. Aus einer Alkohollösung auskrystallisirtes Salz, getrocknet bei circa 100° :

0,4035 gr. gaben 0,0663 gr. Na_2SO_4 .

0,3268 gr. gaben 0,8143 gr. CO und 0,2922 gr. H_2O .

0,5141 gr. verloren bei Erhitzung auf 160° nur 0,0008 gr., bei Fortsetzung der Erhitzung bis auf 220° noch 0,0192 gr. an Gewicht (= 3,89%). Hierbei hatte indessen die Zersetzung begonnen, denn das Salz hatte eine sehr dunkle Farbe angenommen und gab mit Wasser eine, obwohl klare, doch dunkle Lösung von einem etwas angebrannten Geruch und Geschmack.

Das Präparat B scheint der Formel $C_{24}H_{39}NaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ zu entsprechen, während A sich mehr der Zusammensetzung des wasserfreien Salzes nähert:

	Berechnet		Gefunden ¹⁾ :	
	für $C_{24}H_{39}NaO_4$:	für $C_{24}H_{39}NaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$:	A.	B.
C	69,56	68,08	68,70	67,96
H	9,42	9,45	9,39	9,93
Na	5,55	5,44	—	5,32
O	15,47	17,03	—	—

($\frac{1}{2}H_2O = 2,12$)

1) Krystallisirtes Natriumsalz von einer andern Bereitung gab nach Trocknung bei $110-115^\circ$ bei der Analyse 65,08% C, 9,74% H und 5,67% Na. Bei Erhitzung auf $210-220^\circ$ verlor das Salz 4,72% seines Gewichtes (beginnende Zersetzung). Die Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $C_{24}H_{39}NaO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, welche 65,31% C, 9,52% H, 5,21% Na fordert und wo 1 Mol. $H_2O = 4,08\%$. Wahrscheinlich war jedoch das Salz, nach seinem hohen Na-Gehalt zu urtheilen, nicht ganz rein. Ein bei einer andern Gelegenheit bereitetes Salz gab (getrocknet bei 100°) 66,57% C und 10,00% H, was wieder der Zusammensetzung $C_{24}H_{39}NaO_4 + H_2O$ entspricht, welche 66,67% C und 9,49% H fordert.

Bariumsalz, niedergeschlagen mit Chlorbarium, in Spiritus gelöst, ausgefällt mittelst Wasserzusatz, getrocknet bei 100°, pulverisirt und über Schwefelsäure getrocknet:

0,1974 gr. gaben 0,4426 gr. CO₂ und 0,1521 gr. H₂O.

0,2869 gr. verloren bei Erhitzung auf circa 185° 0,0032 gr. an Gewicht oder 1,11%. Nach dem Glühen und Behandlung mit Schwefelsäure wurden 0,0690 gr. BaSO₄ erhalten.

In Procenten:

		Berechnet für C ₂₄ H ₃₉ BaO ₄ + 1/2 H ₂ O:	Gefunden:
C ₂₄	288	61,47	61,15
H ₄₀	40	8,54	8,56
Ba	68,5	14,62	14,12
O ₄ 1/2	72	15,37	—
	468,5	100,00	
		(1/2 H ₂ O = 1,92)	(1,11)

Das Silbersalz, bereitet auf dieselbe Weise wie das entsprechende Salz der α -Hyocholalsäure, verhielt sich vollständig gleichartig mit diesem (schmolz aber etwas leichter).

0,3929 gr., erhitzt bis auf circa 130°, geschmolzen, gaben 0,0812 gr. Ag = 20,67%.

0,5220 gr., getrocknet bei circa 150°, gaben 0,1088 gr. Ag = 20,84%.

0,5345 gr., getrocknet bei 130°, verloren bei Erhitzung auf 170–180° 0,0101 gr. oder 1,89% an Gewicht.

Nach Erhitzung auf 130° scheint das Salz also die Formel C₂₄H₃₉AgO₄ + H₂O (welche 20,89% Ag fordert) zu haben und nach Erhitzung auf 170–180° die Hälfte seines Wassers zu verlieren (1/2 H₂O = 1,74%).

Die freie β -Hyocholalsäure. A. Mit Salzsäure ausgefällte Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, wieder in Alkohol gelöst, eingetrocknet und auf circa 100° erhitzt, wobei sie schmolz, hierauf pulverisirt und über Schwefelsäure getrocknet:

0,2649 gr. gaben 0,7150 gr. CO₂ und 0,2531 gr. H₂O.

B. Aus Natriumsalz von einer anderen Bereitung ausgefällte, an der Luft getrocknete Säure:

0,2433 gr. gaben 0,6263 gr. CO₂ und 0,2335 gr. H₂O.

0,5871 gr. verloren bei Erhitzung auf circa 105° (wobei die Säure schmolz) 0,0179 gr. (= 3,05%) an Gewicht und gaben nach Glühung 0,0014 gr. (= 0,26%) Asche.

C. Aus krystallisirtem Natriumsalz ausgefällte, an der Luft getrocknete Säure:

0,2227 gr. gaben 0,5661 gr. CO_2 und 0,2097 gr. H_2O .
 0,3060 gr. verloren bei $100-110^\circ$ 0,0123 gr. (= 4,02%) an Gewicht.
 0,2670 gr. gaben 0,0004 gr. (= 0,15%) Asche.

In Procenten:

		Berechnet		Gefunden ¹⁾ :		
		für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$:	für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$:	A.	B.	C.
C_{24}	288	73,47	72,63	73,61	72,59	72,35
H_{40}	40	10,20	10,21	10,61	10,67	10,45
O_4	64	16,33	17,16			
	392	100,00	100,00			

Es sieht mithin aus, als ob diese Säure, gleich der gewöhnlichen Cholalsäure, durch Erhitzung bis auf etwas über 100° nur mit Schwierigkeit wasserfrei zu erhalten ist.

Die Ergebnisse, zu denen ich durch meine Untersuchungen der Säuren der Schweinegalle, wie ich anzunehmen wage, gelangt bin, sind also in grösster Kürze folgende:

1. Die Schweinegalle enthält als hauptsächlichste Bestandtheile Natriumsalze von zwei verschiedenen Glykocholsäuren, welche bei der Zersetzung Glykocholl und je eine Hyocholalsäure bilden. Ausserdem enthält sie in geringer Menge Natriumsalze von einer, möglicherweise sogar von zwei Taurocholsäuren.

2. Die beiden Hyoglykocholsäuren unterscheiden sich vornehmlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer (Natrium-) Salze in Salzlösungen. Die als für die Schweinegalle charakteristisch angesehene Fällbarkeit derselben mittelst gesättigter Lösungen von neutralen Salzen ist nur in geringem Grade bei den β -hyoglykocholsauren Salzen vorhanden, welche doch den bedeutendsten Bestandtheil der Galle bilden.

3. Die beiden Hyocholalsäuren zeigen unter sich Verschiedenheiten, die vollständig analog mit denen sind, durch

¹⁾ Nach Abzug für Feuchtigkeit und Asche.

welche die entsprechenden «gepaarten» Gallensäuren sich von einander unterscheiden.

Der Nachweis von zwei verschiedenen Gallensäuren in der Schweinegalle steht mit den Resultaten in naher Uebereinstimmung, welche in dieser Hinsicht die neuesten Forschungen bei der Untersuchung der Ochsen- und der Menschengalle ergeben haben.

Was hinwiederum die Zusammensetzung dieser Säuren der Schweinegalle anbetrifft, so habe ich keine Veranlassung gefunden, für die α -Hyoglykocholsäure und die entsprechende Cholalsäure die Strecker'schen Formeln $C_{27}H_{43}NO_5$ und $C_{25}H_{40}O_4$ zu ändern. Für die β -Säuren schienen mir die Formeln $C_{26}H_{43}NO_5$ und $C_{24}H_{40}O_4$ den analytischen Ergebnissen am besten entsprechend zu sein. Ich gestehe aber gern zu, dass diese Formeln durch die vorliegenden Untersuchungen nicht als hinreichend bewiesen betrachtet werden können. Ein Atom Kohlenstoff oder ein paar Atome Wasserstoff mehr oder weniger verursachen da, wo es sich um Stoffe mit einem so hohen Moleculargewicht wie des hier fraglichen handelt, keine besonders hohe Differenzen in der procentischen Zusammensetzung. Die von mir ausgeführten Analysen zeigen, sei es unter sich oder mit den berechneten Werthen, oft keine besonders gute Uebereinstimmung, und dieses beruht, wie ich glaube, hauptsächlich auf der Schwierigkeit, diese amorphen, hygroskopischen und bei stärkerer Erhitzung sich leicht zersetzenden Stoffe in einem für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. Bevor von den Hyocholalsäuren einige gut krystallisirte Verbindungen dargestellt worden sind, dürften sich ihre Formeln nicht mit Sicherheit bestimmen lassen. Dieses dürfte übrigens, wie der langwierige, noch kaum beendigte Streit über die Zusammensetzung der gewöhnlichen Cholalsäure deutlich zeigt, auch dann noch schwer genug sein. Und doch gilt es dort einen Stoff, der hinsichtlich des Vermögens schöne und gut entwickelte Krystalle zu geben kaum von irgend einem andern zu dem Gebiete der physiologischen Chemie gehörenden übertroffen wird!

Was schliesslich die Zusammensetzung der Hyotaurocholsäure betrifft, so gründet sich die Aufstellung der Formel $C_{26}H_{45}NSO_6$ für dieselbe ausschliesslich auf die Annahme, dass die schwefelhaltige Säure, welche der β -Hyoglykocholsäure so beharrlich beigemengt ist, zu dieser Säure in demselben Verhältniss stehen muss, wie in der Ochsen-galle die gewöhnliche Taurocholsäure zur Glykocholsäure. Wenn die Spuren von schwefelhaltiger Säure, welche der α -Hyoglykocholsäure beigemengt sind, eine besondere α -Hyotaurocholsäure bilden, so muss diese natürlicherweise in Analogie hiermit die Zusammensetzung $C_{27}H_{45}NSO_6$ haben. Hier aber befinden wir uns bis auf Weiteres vollständig auf dem Gebiete der Vermuthungen.

Stockholm, Chemisches Laboratorium des Carolinischen Instituts.