

# Untersuchungen über die Gallen einiger Polarthiere.

Von

Olof Hammarsten.

I. Ueber die Galle des Eisbären.

II. Abschnitt.

(Der Redaction zugegangen am 23. September 1902.)

In dem vorigen Abschnitte<sup>1)</sup> habe ich einige Beobachtungen über das allgemeine Verhalten der Eisbärogalle wie auch über die schwefelhaltigen Bestandtheile und den Gehalt dieser Galle an Schwefel und Phosphor mitgetheilt. In diesem Abschnitte beabsichtige ich, meine Beobachtungen über die alkohol-ätherlöslichen Bestandtheile und die Cholalsäuren der Eisbärogalle mitzutheilen.

Die in Alkohol-Aether, wie auch in Aether allein, Chloroform oder Benzol löslichen Stoffe der Eisbärogallen waren nach dem in dem vorigen Abschnitte mitgetheilten Verfahren durch Lösen in Alkohol-Aether und Mischen mit Wasser wiederholt und so lange mit Wasser ausgewaschen worden, bis letzteres keine merklichen Mengen mehr löste. Durch dieses Verfahren konnte man also hoffen, sämtliche gallensaure Alkalien und die in Wasser lösliche jecorinähnliche Substanz entfernt zu haben.

Die so gereinigten Stoffe waren in trockenem Zustande sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Aceton waren sie dagegen nur zum Theil löslich und durch Zusatz von überschüssigem Aceton zu ihrer Lösung in Chloro-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 435.

form konnten sie in zwei Fractionen getheilt werden. Durch freiwilliges Verdunsten des Aceton-Chloroformfiltrates, Trocknen des Rückstandes, erst bei 50—60° C. und darauf im Exsiccator, und darauffolgende Extraction mit kaltem Aceton konnte ein in Lösung zurückgebliebener Rest der acetonfällbaren Substanzen gewonnen werden. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wurden zuletzt die acetonlöslichen Stoffe von den in Aceton unlöslichen vollständig getrennt. Umgekehrt konnten die mit Aceton gefällten Stoffe durch Auflösung in wenig Chloroform und neue Fällung mit Aceton von beigemengten Resten der acetonlöslichen — wenn auch nicht ohne Verluste — gereinigt werden.

Hinsichtlich der in Aceton löslichen Stoffe kann ich als etwas besonders Auffallendes den Umstand hervorheben, dass sie, trotz ihrer möglichst vollständigen Reinigung mit Wasser (in oben angegebener Weise), immer schwefelhaltig waren und einen intensiv bitteren Geschmack hatten. Diese zwei Umstände deuteten auf die Gegenwart von gallensauren Alkalien hin, trotzdem die letzteren von Aceton gefällt werden. Der Gehalt an Schwefel wurde in zwei verschiedenen Darstellungen (aus Gallen von zwei verschiedenen Polarexpeditionen) bestimmt und aus dem Schwefelgehalte der Gehalt an Taurocholat, unter der Voraussetzung, dass sämtlicher Schwefel aus Taurocholsäure stammte, berechnet. Dieser Gehalt war 2,17, bezw. 2,24 %.

Dass gallensaure Alkalien in der That in dem Gemenge der acetonlöslichen Stoffe enthalten waren, konnte ich bei der Verarbeitung dieser Fraction ganz sicher zeigen. Nach vollständiger Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Neutralisation mit Essigsäure und Verdünnung mit Wasser führte ich erst die Alkalisalze in die entsprechenden Baryumverbindungen über. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wurden die fein zerriebenen Baryumsalze erst mit Aether von dem mit ausgefällten Cholesterin befreit und dann mit kaltem Alkohol behandelt. Es löste sich hierbei eine Baryumverbindung, die in Alkohol sehr leicht löslich war und aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether wieder ausgefällt werden konnte.

Nach der Reinigung durch abwechselndes Lösen in Alkohol und Fällung mit Aether wurde die Verbindung rein weiss erhalten und sie erwies sich als die Baryumverbindung einer für die Eisbären-galle eigenen Cholalsäure, die ich Ursocholeinsäure nenne und zu der ich in dem Folgenden zurückkommen werde. Die Baryumsalze der Fettsäuren wurden erst wieder in Alkalisalze zurückverwandelt, darauf die Bleiverbindungen dargestellt und in üblicher Weise auf Fettsäuren verarbeitet.

Ueber die Bestandtheile der acetonlöslichen Fraction kann ich mich ganz kurz aussprechen, denn sie boten Nichts von besonderem Interesse dar. Sie bestanden nämlich aus Neutralfett und Cholesterin, welch' letzteres ganz rein erhalten wurde und von dessen Identität mit dem gewöhnlichen Cholesterin ich mich habe überzeugen können. Nach dem Verseifen des Neutralfettes konnte ich in dem Gemenge der Fettsäuren die Anwesenheit von Oelsäure, Stearin- und Palmitinsäure ganz sicher zeigen. Ausser diesen Säuren erhielt ich auch eine andere, von dem Schmelzpunkte  $52-53^{\circ}$  C., deren Menge aber zu einer mehr eingehenden Prüfung nicht hinreichte und die vielleicht nur ein Gemenge war.

Das auffälligste Resultat der Untersuchung dieser Fraction dürfte wohl die Gegenwart von gallensauren Salzen in ihr sein. Ob dies vielleicht damit zusammenhängt, dass in der Eisbären-galle eine besondere Gallensäure vorkommt, lasse ich dahingestellt sein. Aus dieser Beobachtung folgt aber jedenfalls, dass die übliche Methode, die gallensauren Alkalien durch Aether von anderen Gallenstoffen zu trennen, bei der quantitativen Analyse der Eisbären-galle nicht brauchbar ist.

Die in Aceton unlösliche Fraction, die reich an phosphorhaltiger Substanz war, hatte ebenfalls einen bitteren Geschmack und erwies sich auch als schwefelhaltig. Auch in dieser Fraction konnte ich die Gegenwart von Gallensäuren nachweisen, und zwar in dem Filtrate nach vollständiger Fällung der alkoholischen Lösung mit Cadmiumchlorid. Da die gallensauren Alkalien durch Aceton fällbar sind, war das Vorkommen von solchen in dieser Fraction weniger auffallend.

Das Hauptinteresse dieser Fraction knüpft sich an die

Frage von der Natur der in ihr enthaltenen phosphorhaltigen Stoffe an.

### Die Phosphatide der Eisbäregalle.

Die bisherigen Untersuchungen über die phosphorhaltigen Bestandtheile der Galle sind sehr spärlich und sie beschränken sich eigentlich auf die Bestimmung des Lecithingehaltes. Seitdem von Strecker die Anwesenheit von Cholin erst in der Schweine- und dann auch in der Ochsegalle nachgewiesen worden, betrachtet man dieses Cholin als von zersetztem Lecithin herrührend, und man berechnet sogar den Lecithingehalt der Galle aus dem Phosphorgehalte der in Alkohol oder Alkohol-Aether löslichen Stoffe.

Gegen die Annahme, dass in der Galle Lecithin vorhanden sei, sind meines Wissens nur von Thudichum<sup>1)</sup> Einwände erhoben worden. Er hat nämlich behauptet, dass das Vorkommen von Lecithin in der Galle nicht bewiesen ist, und namentlich für die Rindergalle wird das Vorkommen dieses Stoffes von ihm in Abrede gestellt. Die Rindergalle enthält nach Thudichum statt des Lecithins ein anderes Phosphatid, in welchem das Verhältniss P:N nicht wie im Lecithin gleich 1, sondern gleich 1:4 sein soll.

Nach Thudichum soll es übrigens im Thierkörper überhaupt, und namentlich in dem Gehirne, eine grosse Anzahl von Stoffen geben, die alle das Radical der Phosphorsäure enthalten und aus dem Grunde von ihm Phosphatide genannt worden sind. Diejenigen unter ihnen, welche nur ein Phosphorsäureradical enthalten, nennt er Monophosphatide, die mit zwei Phosphorsäureradicalen Diphosphatide. Die Monophosphatide können ihrerseits ein, zwei oder mehrere Atome Stickstoff im Moleküle enthalten, während es umgekehrt auch stickstofffreie Monophosphatide geben soll. Diese Angaben Thudichum's sind allerdings noch nicht eingehend nachge-

<sup>1)</sup> J. L. W. Thudichum: Die chemische Constitution des Gehirns des Menschen und der Thiere. Tübingen 1901, S. 125 und Virchow's Arch. Bd. 156.

prüft worden; es lässt sich aber nicht bezweifeln, dass sie viel Wahres und bisher Unbeachtetes enthalten. Mit Rücksicht auf diese Angaben Thudichum's waren die Fragen, deren Beantwortung ich mir zur Aufgabe machte, folgende: Enthält die Eisbärengalle Lecithin und, wenn dies der Fall ist, enthält sie ausserdem noch andere Phosphatide?

Die erste dieser Fragen glaube ich bejahend beantworten zu können.

Die Anwesenheit von Lecithin war schon durch das Vorkommen von Cholin unter den Zersetzungsproducten der Eisbärengalle wahrscheinlich geworden. Bei der Cholalsäure-darstellung aus einer Portion schleimfreier Rohgalle erhielt ich nämlich als Nebenproduct eine nicht unbedeutende Menge Cholin, welches ich in den typischen grossen, aus mehreren auf einander gelagerten sechseitigen Tafeln bestehenden Krystallen erhielt.

Mehr beweisend war jedoch die Gewinnung sämtlicher Zersetzungsproducte der Lecithine aus einer Cadmiumchlorid-doppelverbindung. Eine alkoholische Lösung der mit Aceton gefällten ätherlöslichen Stoffe wurde mit einer alkoholischen Cadmiumchloridlösung gefällt. Die mit Alkohol ausgewaschene Fällung wurde in etwas Chloroform gelöst und diese Lösung von Neuem mit Alkohol gefällt. Hierbei blieb ein Theil der Verbindung in der Lösung zurück und diese Lösung wurde auf die Zersetzungsproducte des Lecithins verarbeitet.

Zu dem Ende wurde zuerst das Cadmium mit Schwefelwasserstoff entfernt, was indessen schwer und erst nach wiederholtem Eintrocknen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol gelang. Der von Cadmium befreite Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und durch Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Aetzbaryt vollständig zersetzt. Nach Zusatz von Wasser und Verdampfen des Alkohols wurde das überschüssige Barythydrat mit  $\text{CO}_2$  ausgefällt, alles Ungelöste abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Filtrates und Eintrocknen wurde der Rückstand mit Alkohol erschöpft und aus dieser Lösung das Cholin mit Platinchlorid gefällt. Nach Auflösung des Niederschlages in wenig Wasser,

Ausfällen mit Alkohol und neue Auflösung in wenig Wasser wurde im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation hingestellt. Es wurden hierbei schöne Krystalle von Cholinplatinchlorid erhalten.

Der nach dem Erschöpfen mit Alkohol zurückgebliebene ungelöste Rest war in Wasser löslich. Die Lösung enthielt Baryum, reagierte aber nicht direct auf Phosphorsäure. Nach dem Eintrocknen der Lösung wurde der grösste Theil des Rückstandes zur Prüfung auf Glycerin und der Rest zur Prüfung auf Phosphorsäure nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter verwendet. Die Phosphorsäurereaction fiel nunmehr stark aus und ebenso konnte, sowohl durch die Acrolein- wie durch die Boraxprobe, der Nachweis von Glycerin geführt werden. In den in Wasser unlöslichen, abfiltrirten Baryumverbindungen habe ich endlich mit Sicherheit Stearinsäure, Oelsäure und, in sehr geringer Menge, auch eine andere eigenthümliche Fettsäure, zu der ich unten zurückkommen werde, nachweisen können.

Es konnten also in diesem Falle sämtliche Zersetzungsproducte des Lecithins, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren nachgewiesen werden, und es ist wohl also kaum zu bezweifeln, dass in der Eisbäregalle wirklich Lecithin oder ein Gemenge von Lecithinen vorkommt. Man könnte allerdings einwenden, dass es vielleicht auch andere Phosphatide mit denselben Zersetzungsproducten, aber einer anderen Relation zwischen P und N als in dem Lecithin gebe, und dass folglich der strenge Beweis für die Anwesenheit des Lecithins nicht durch die obigen Befunde geliefert worden ist. Demgegenüber habe ich nur anzuführen, dass ich auch eine Platindoppelverbindung analysirt habe, welche gerade die Relation  $P:N=1$  zeigte.

Diese, aus der alkoholischen Lösung der mit Aceton gefällten Stoffe dargestellte Verbindung war durch Auflösung in Aether und neue Ausfällung mit Alkohol gereinigt worden. Die abwechselnd auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknete Verbindung stellte ein blassgelbliches Pulver dar. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.449 g lieferten 0,0525 g Magnesiumpyrophosphat = 3.27% P.  
Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0.5335 g erforderten 6.6 ccm.  
n<sub>10</sub>-Säure = 1,73% N.

0.636 g lieferten 0.065 g Platin = 10.22% Pt.

Die analysirte Substanz enthielt also 3.27% P, 1,73% N  
und 10,22% Pt. Dies stimmt am besten mit dem Platindoppelsalze  
eines Dipalmyllecithins von der Formel  $(C_{40}H_{87}NPO_2Cl)_2PtCl_4$   
überein:

	Berechnet:	Gefunden:
N	1.47	1.73
P	3.25	3.27
Pt	10.19	10.22

Da ich das ganze Präparat zu der Analyse verbraucht  
hatte, konnte ich leider nicht die Spaltungsproducte dieser  
Verbindung studiren. Ich wage also nicht zu behaupten, dass  
hier wirklich ein Dipalmyllecithin vorlag, und dies um so  
weniger, als ich unter den Spaltungsproducten der Phosphatide  
immer Oel- und Stearinsäure erhalten habe. Es ist also wohl  
möglich, dass hier ein anderes Lecithin oder ein Gemenge von  
Lecithinplatindoppelverbindungen vorlag; das Wesentlichste ist  
aber die Relation zwischen Phosphor und Stickstoff, die hier  
wie in den Lecithinen gleich 1 war.

Da ich auf der einen Seite sämmtliche Spaltungsproducte  
der Lecithine und auf der anderen eine Platindoppelverbindung  
mit der obengenannten Relation zwischen Phosphor und Stick-  
stoff aus der Eisbärengalle isolirt habe, dürfte es wohl auch  
erlaubt sein, das Vorkommen von Lecithin in dieser Galle als  
bewiesen zu betrachten.

Die andere Frage, ob es in der Eisbärengalle auch andere  
Phosphatide als das Lecithin gibt, ist schwieriger zu beant-  
worten; ich möchte jedoch das Vorkommen von solchen Sub-  
stanzen mindestens als sehr wahrscheinlich bezeichnen. Ich  
habe nämlich aus der Eisbärengalle Cadmiumverbindungen  
darstellen können, welche nicht die Relation P: N = 1 zeigten,  
sondern relativ stickstoffreicher waren. Eine wechselnde Re-  
lation zwischen diesen zwei Elementen kam übrigens nicht  
nur in den Cadmiumverbindungen, sondern schon in dem ur-  
sprünglichen Gemenge der mit Aceton gefällten Substanzen vor.

Zur Darstellung dieser Substanzen habe ich drei verschiedene Portionen Galle verarbeitet. Aus der einen Darstellung wurde die oben erwähnte Platinchloridverbindung gewonnen: die zwei anderen sind zum Studium der Cadmiumverbindungen und zur Gewinnung der Spaltungsproducte der Phosphatide verwendet worden. In diesen zwei letztgenannten Darstellungen wurde die Relation zwischen Phosphor und Stickstoff in den mit Aceton gefällten Substanzen vor der Fällung mit Cadmiumchlorid bestimmt. Die eine Darstellung (A) enthielt 3,72% P und 1,68% N; die andere (B) 2,26% P und 1,78% N. Die Relation zwischen den zwei Elementen war also in jener = 1 und in dieser nahe gleich 1 : 2, genauer gleich 3 : 5.

Die Menge gallensaurer Alkalien, welche noch in diesen Acetonniederschlägen als Verunreinigung vorkamen, wären, nach dem Schwefelgehalte zu urtheilen, gar zu klein, um auf den Stickstoffgehalt einen merkbaren Einfluss ausüben zu können. Nach dem Darstellungs- und Reinigungsverfahren zu urtheilen, konnten diese Acetonfractionen keine anderen bekannten Gallenbestandtheile als die Lecithinsubstanzen enthalten, und es sprachen unter solchen Umständen sowohl die verschiedene Zusammensetzung dieser zwei Acetonniederschläge wie die in beiden Fällen wechselnde Relation zwischen Phosphor und Stickstoff gegen die einheitliche Natur der phosphorhaltigen Stoffe. Zu einer ähnlichen Auffassung führten auch die Analysen der aus ihnen isolirten Cadmiumverbindungen.

Die alkoholische Lösung der Acetonfällung A wurde mit einer alkoholischen Lösung von  $\text{CdCl}_2$  möglichst vollständig gefällt. Der mit Alkohol sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wurde zwischen Papier ausgepresst und im Exsiccator getrocknet. Das trockene, blassgelbe Pulver löste sich leicht und klar ohne Rückstand in Chloroform. Diese Lösung wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Cadmiumverbindung konnte dann, ohne Gewichtsverlust und ohne sichtbare Veränderung zu erleiden, auf etwas über  $100^\circ \text{C}$ . im Trockenschranke erhitzt werden. Die

Analyse des im Exsiccator getrockneten Präparates ergab Folgendes:

0.7175 g lieferten 0,0465 g Magnesiumpyrophosphat = 1,80% P.  
 Sie lieferten ferner 0,119 g Cadmiumoxyd = 14,5% Cd.

0,497 g zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erforderten  
 5,5 ccm  $n/10$  Säure = 0,0077 g N = 1,56% N.

Die analysirte Verbindung enthielt also 1,80% P, 1,56% N und 14,5% Cd. Sehr auffallend ist hier der niedrige Phosphorgehalt 1,80%; in noch höherem Grade bemerkenswerth ist aber die Relation zwischen den drei Elementen. Sie ist nämlich  $P : N : Cd = 1 : 1,93 : 2,2$ . Hierbei ist zu bemerken, dass der Gehalt an Cadmium ein wenig zu hoch ist, denn das Cadmiumoxyd erwies sich als von ein wenig Kalium verunreinigt. Bei den Versuchen, dies zu entfernen, ging ein Theil des Oxydes verloren, und ich kann also nicht die exacte Zahl für das Cadmium angeben. Die gefundenen Zahlen entsprechen trotzdem hinreichend gut der Relation  $P : N : Cd = 1 : 2 : 2$ .

Aus einer alkoholischen Lösung von acetongefällten Stoffen, welche ursprünglich die Relation  $P : N = 1$  zeigten, erhielt ich also eine Cadmiumverbindung mit der Relation  $P : N = 1 : 2$ . Wie dies unerwartete Resultat zu erklären sei, lasse ich dahingestellt sein. Ich will nur die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass sowohl bei der ersten Ausfällung mit  $CdCl_2$  wie bei der Umfällung des Niederschlages nicht unbedeutende Mengen Substanz in Lösung blieben. Da ich von Anfang an in dieser Acetonfällung nichts Anderes als ein Lecithingemenge erwartete, wurden diese in Lösung gebliebenen Stoffe auf die Zersetzungsproducte der Lecithine verarbeitet und ich kann also leider nichts über ihre elementäre Zusammensetzung angeben.

Dagegen stand mir noch ein Rest der ursprünglichen alkoholischen Lösung der acetongefällten Stoffe zur Verfügung. Dieser Rest wurde zur Fällung mit  $CdCl_2$  verwendet. Da die Menge der Cadmiumfällung in diesem Falle nur zu einer Phosphor- und Stickstoffbestimmung hinreichend zu sein schien, und da ich vor Allem erfahren wollte, ob die nur einmal gefällte Verbindung eine andere Zusammensetzung als die

zweimal gefällte hatte, wurde die Cadmiumverbindung einfach mit Alkohol ausgewaschen, ausgepresst und im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analyse dieser Rohcadmiumverbindung gab folgende Zahlen:

0.516 g lieferten 0.049 g Magnesiumpyrophosphat = 2.65% P.

0.394 g zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erforderten 2.3 ccm n/10-Säure = 0.00322 g N = 0.817% N.

Der Gehalt an Cadmium wurde nicht bestimmt.

Die nur einmal gefällte Cadmiumverbindung war also bedeutend reicher an Phosphor, 2.65%, aber nur etwa halb so reich an Stickstoff, 0.817%, wie die durch zweimalige Fällung gereinigte. Sie war relativ reicher an Phosphor, denn die Relation P: N ist gleich 3:2. Stelle ich die Analysen der zwei Verbindungen, die nur einmal gefällte mit a und die zweimal gefällte mit b bezeichnet, neben einander, so ergibt sich Folgendes:

	P	N	P: N
a)	2.65%	0.817%	3:2
b)	1.80%	1.56%	1:2

Es würde von grossem Interesse gewesen sein, auch die in dem Filtrate von der Rohcadmiumfällung zurückgebliebene Substanz analysiren zu können. Dies gelang aber nicht, denn das Filtrat enthielt überschüssiges Cadmiumchlorid, welches nicht ohne zu tiefgreifende Operationen entfernt werden konnte.

Die Fällung einer alkoholischen Lösung der mit Aceton gefällten Stoffe mit  $\text{CdCl}_2$  und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol kann wohl nicht als ein tiefgreifender, Zersetzung herbeiführender Eingriff bezeichnet werden. Dasselbe gilt wohl auch für die Auflösung in Chloroform bei Zimmertemperatur, neue Fällung mit Alkohol und Trocknen des Niederschlages im Exsiccator. Die oben erwähnten Resultate kann ich mir also nicht durch eine, in Folge der nun genannten chemischen Operationen eingetretene Zersetzung erklären, sondern ich muss annehmen, dass es sich hier von Anfang an um ein Gemenge von Substanzen handelte. Dagegen war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass schon während der Verdunstung dieser Galle auf dem Wasserbade eine Zersetzung der Lecithine stattgefunden hatte, in welchem Falle die ätherlöslichen Stoffe

ein Gemenge von wenigstens zum Theil nicht präformirten Gallenbestandtheilen, sondern von Zersetzungsproducten darstellen.

Ein solcher Einwand ist dagegen nicht für die Acetonfraction B zutreffend, denn hier handelt es sich um eine Galle, deren alkoholische Lösung nie bei höherer Temperatur als 40 bis 45° C. verdunstet worden war. Die mit Aceton gefällten Stoffe dieser Galle zeigten, wie oben angegeben, schon von Anfang an die Relation  $P : N = 3 : 5$ .

Die aus der alkoholischen Lösung dieser Stoffe dargestellte, nur einmal gefällte Cadmiumverbindung lieferte nach dem Trocknen im Exsiccator zu constantem Gewicht folgende Zahlen:

0.604 g Substanz lieferten 0.028 g Magnesiumpyrophosphat = 1.29% P; sie lieferten ferner 0.109 g  $CdSO_4 = 9.71\%$  Cd.

0.466 g zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erforderten 5.32 ccm n<sub>10</sub> Säure = 0.00759 g N = 1.61% N.

Diese Verbindung enthielt 1,29% P, 1,61% N und 9,7% Cd. Der Gehalt an Phosphor ist also bedeutend niedriger als in einer Lecithinverbindung, und die Relation ist  $P : N : Cd = 1 : 3 : 2$ .

Die von dieser Cadmiumverbindung abfiltrirte, alkoholische Lösung musste ich der Controlle halber zur Untersuchung der aus den Phosphatiden abspaltbaren Fettsäuren verwenden, und mit den nun mitgetheilten Analysen war mein Material vollständig verbraucht worden. Ich habe also diese Untersuchungen über die Phosphatide der Galle nicht weiter fortführen können.

Ueberblickt man die Resultate, so ersieht man sogleich, dass es hier nicht um rein dargestellte chemische Individuen, sondern um Gemenge sich handelt. Unter solchen Umständen sind auch die absoluten Zahlen von untergeordnetem Werth, und das Hauptinteresse knüpft sich an die Relation zwischen Phosphor und Stickstoff an. Aus dieser Relation geht zunächst hervor, dass die mit Aceton gefällten Substanzen nicht aus Lecithin allein bestehen können. Entweder liegt hier ein Gemenge von Lecithin mit einer anderen stickstoffhaltigen Substanz, bezw. mehreren solchen, vor, oder es handelt sich

um ein Gemenge von Lecithin mit anderen Phosphatiden. Das Letztere scheint mir das Wahrscheinlichste zu sein, und für diese Auffassung spricht auch der Umstand, dass man in gewissen Organen, namentlich Gehirn und Leber, Phosphatide gefunden hat, die eine ganz andere Relation zwischen Phosphor und Stickstoff als das Lecithin zeigen. In dieser Hinsicht kann ich an das Protagon und das Jecorin erinnern. Sowohl der Entdecker des Protagons, Liebreich,<sup>1)</sup> wie auch Gamgee und Blankenhorn,<sup>2)</sup> welche eine grössere Anzahl von krystallisirten Protagenpräparaten analysirt haben, fanden hier Phosphor- und Stickstoffzahlen, welche der Relation  $P:N = 1:5$  entsprechen. In dem Jecorin hat Baldi<sup>3)</sup> die Relation  $P:N = 1:4$  gefunden.<sup>4)</sup>

Ich erinnere ferner an die Angaben von Thudichum,<sup>5)</sup> und in diesem Zusammenhange will ich hervorheben, dass er aus dem Gehirn ein diamidirtes Monophosphatid, das Sphingomyelin, dargestellt hat, welches eine Cadmiumverbindung von der Relation  $P:N:Ca = 1:2:2$  eingeht, also von derselben Relation, wie in der einen der von mir aus der Galle dargestellten Phosphatidecadmiumverbindungen. In dem Sphingomyelin fand Thudichum neben einer, mit der gewöhnlichen Stearinsäure isomeren Säure auch eine andere, deren Baryumsalz in Aether leicht löslich war und mit Alkohol ausgefällt werden konnte. Leider hat er über diese Säure keine ausführlicheren Mittheilungen gemacht, und ich kann sie also nicht mit einer ähnlichen, von mir erhaltenen Säure in anderen Hinsichten vergleichen. Ich habe aber unter den Spaltungsproducten der mit Aceton gefällten Stoffe eine der Oelsäure

1) *Annal. d. Chem. u. Pharmac.*, Bd. 134.

2) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, Bd. XVII.

3) *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, Abth. Physiol. 1887, Suppl.-Bd.

4) Bevor man weitere Untersuchungen über das Jecorin ausgeführt hat, ist es — abgesehen von dem Schwefelgehalte — unmöglich, mit Binde dasselbe als eine Verbindung von Lecithin und Zucker zu betrachten. Die Vereinigung mit Zucker kann nicht die Relation zwischen Phosphor und Stickstoff im Lecithin verändern.

5) *Die Chem. Constitution des Gehirns etc.* Tübingen 1901.

ähnliche Säure erhalten, deren Baryumsalz in Aether sehr leicht löslich war.

Die Menge dieser Säure war nur klein und ich habe sie folglich nicht näher untersuchen können. Ihr Baryumsalz war jedoch sehr leicht löslich in Aether und konnte durch Zusatz von Alkohol gefällt werden. Durch ein paar Mal wiederholtes Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol erhielt ich das Salz rein weiss. Der Gehalt dieses Salzes an Baryum war 21.25%, während das ölsaure Baryum 19.64% Ba enthält. Die Säure erstarrte wie die Olsäure bei  $+3-4^{\circ}$  C., wurde aber schon bei  $+5-6^{\circ}$  C. wieder flüssig. Sie ist eine ungesättigte Säure, deren Jodzahl ich wegen Mangels an Material nicht habe feststellen können. Sie hatte einen etwas scharfen Geschmack und gab nicht die Elaidinsäureprobe.

Ich fand diese Säure zuerst unter den Fettsäuren einer zur Cholalsäuredarstellung verwendeten Portion Rohgalle, überzeugte mich aber später durch besondere Versuche davon, dass sie nicht aus der acetonlöslichen Fraction, sondern nur aus den mit Aceton gefällten Stoffen zu gewinnen war. Auch die Auffindung dieser Säure unter den Spaltungsproducten der Phosphatide spricht dafür, dass die letzteren nicht aus Lecithin allein bestehen können.

Ich finde es also sehr wahrscheinlich, dass in der Eisbäregalle, wie nach Thudichum in dem Gehirne, Phosphatide anderer Art als die Lecithine vorkommen. Da man, trotz vielfacher Bemühungen, noch zu keiner Klarheit über die Phosphatide des Gehirns und ihre Beziehungen zu den Lecithinen gekommen ist, dürfte es wohl kein Wunder nehmen, wenn ich an einem so spärlichen und schwerzugänglichen Material wie der Eisbäregalle die Frage nach der Natur der Gallenphosphatide nicht habe eriedigen können. Ich sehe auch die hier mitgetheilten Ergebnisse wesentlich nur als eine Anregung zu fortgesetzten Untersuchungen an.

#### Die Cholalsäuren der Eisbäregalle.

Zur Darstellung dieser Säuren habe ich theils die schleimfreie Rohgalle und theils die mit Aether gefällten, gereinigten

gallensauren Alkalien verwendet. Bei Anwendung der Rohgalle waren indessen die Schwierigkeiten der Reindarstellung der Cholalsäuren so gross, dass ich nur sehr wenig von den reinen Producten erhalten konnte. Die Arbeiten an der Rohgalle dienten auch hauptsächlich dazu, eine brauchbare Methode zur Isolirung der verschiedenen Säuren ausfindig zu machen. Aus dem Grunde theile ich auch hier nicht die an der Rohgalle ausgeführten Versuche mit, sondern gehe direct zu der Cholalsäuredarstellung aus den gereinigten gallensauren Alkalien über.

Die gallensauren Alkalien wurden in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung etwa 3% enthielt, und darauf so viel Barythydrat zugesetzt, dass eine im Sieden gesättigte Lösung resultirte. Darauf wurde gegen 14 Stunden in einem Autoclaven (um die Verdunstung des Wassers zu verhindern) gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand wiederholt mit Wasser behandelt, bis alles Barythydrat ausgelöst worden war. Sämmtliche Filtrate wurden mit  $\text{CO}_2$  von überschüssigem Baryum befreit, vereinigt und darauf etwas concentrirt. Diese Lösung wird als Fraction A bezeichnet. Der obengenannte, abgesogene und mit kaltem Wasser erschöpfte Rückstand, welcher neben Baryumcarbonat andere schwer lösliche Baryumverbindungen enthielt, bezeichne ich als Fraction B.

Verarbeitung der Fraction A. Die vereinigten, etwas concentrirten Filtrate wurden stark abgekühlt und mit Salzsäure gefällt. Nach einigem Stehen war die ausgefällte Cholalsäure hart und sandig. Sie konnte nun leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden. Die Filtrate enthielten das Taurin, waren aber so arm an Cholalsäure, dass von einer weiteren Verarbeitung derselben Abstand genommen wurde.

Die aus der Lösung A gewonnene Rohcholalsäure wurde in Wasser mit etwas Alkali gelöst, zum zweiten Male mit Salzsäure gefällt, auf ein Filtrum gesammelt, fein zerrieben, mit Wasser genau gewaschen, zwischen Papier gepresst und im Exsiccator getrocknet. Die genau getrocknete und zu einem feinen, blassgelben Pulver zerriebene Masse wurde darauf mit

kaltem Aceton behandelt. Hierbei löste sich ein Theil zu einer gelben Flüssigkeit, während das zurückbleibende Pulver, welches die Hauptmasse darstellte, nach dem Absaugen der Lösung und dem Nachwaschen mit Aceton fast rein weiss war. Dieses weisse Pulver wurde in siedendem Aceton gelöst, worin es schwer löslich war, und siedend heiss filtrirt. Nach dem Erkalten schied sich ein fast rein weisses, krystallinisches, aus sechsseitigen Täfelchen bestehendes Pulver aus, welches als Fraction  $A_1$  bezeichnet wurde. Durch starkes Concentriren des Acetonfiltrates wurde nach dem Erkalten noch eine kleine Menge desselben Krystallpulvers gewonnen. Auch die oben erwähnte gelbe Acetonlösung wurde stark concentrirt. Sie trübte sich hierbei beim Erkalten und setzte allmählich ein aus sechsseitigen Täfelchen bestehendes Sediment ab, welches ebenfalls mit der Hauptfraction  $A_1$  vereinigt wurde.

Sämmtliche Acetonfiltrate wurden vereinigt, durch Verdampfen stark concentrirt und nach dem Erkalten, wobei keine Krystalle sich mehr ausschieden, mit Benzol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die Lösung, welche durch doppelte Filter klar filtrirt werden konnte, fing nach einiger Zeit an, zu krystallisiren. Es schieden sich hierbei farblose, bis zu 1 cm lange, schöne, zu Büscheln vereinigte Krystalle aus. Die so erhaltenen Krystalle, welche nach Zusatz von mehr Benzol nur wenig sich vermehrten, wurde als Fraction  $A_2$  bezeichnet.

Das hiervon getrennte Aceton-Benzolfiltrat, welches beim Verdunsten einen honiggelben, zähen, intensiv bitteren Rückstand lieferte, stellte die Fraction  $A_3$  dar.

Fraction  $A_1$ . Diese Fraction gab sehr schön die Mylius'sche Jodcholsäurereaction und hatte den Schmelzpunkt  $190^\circ \text{C}$ . Allem Anscheine nach bestand sie also aus fast reiner, gewöhnlicher Cholsäure. Behufs weiterer Reinigung wurde sie erst in Wasser durch Zusatz von etwas Alkali gelöst und die Lösung mit Salzsäure unter Zusatz von Aether (zur Entfernung etwa vorhandener Fettsäure) gefällt. Der rein weisse, flockige Niederschlag wurde recht bald krystallinisch und bestand nunmehr aus lauter kleinen Nadeln oder Prismen. Er wurde abfiltrirt, fein zerrieben, genau ausgewaschen, ge-

trocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden hierbei die glashellen, schönen, leicht verwitternden Krystalle der gewöhnlichen Cholsäure erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war  $193-194^{\circ}\text{C}$ .

Eine andere Portion Säure aus der Fraction  $A_1$ , welche von einer anderen Darstellung herrührte, wurde in das Natriumsalz übergeführt und aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether in schönen Krystalldrüsen erhalten. Aus der ziemlich concentrirten Lösung dieses Natriumsalzes in Wasser stellte ich das Baryumsalz durch Zusatz von überschüssiger Chlorbarvumlösung dar. Das krystallisirte Baryumsalz reinigte ich durch Auflösen desselben in wasserhaltigem Alkohol, Zusatz von etwas mehr Wasser und Concentriren auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu krystallisiren anfang. Das beim Erkalten in Haufen und Büscheln von feinen weissen Nadeln sich ausscheidende Salz wurde in derselben Weise noch einmal umkrystallisirt und darauf analysirt.

Von dem im Exsiccator zu constantem Gewicht getrockneten Präparate wurden 1.1705 g erst bei  $110^{\circ}\text{C}$ . und darauf auf  $125^{\circ}\text{C}$ . bis zu constantem Gewicht erhitzt. Bei weiterem Erhitzen auf  $130-140^{\circ}\text{C}$ . fand kein Gewichtsverlust statt.

1.1705 g verloren 0,0215 g Wasser =  $1.92\%$ . 0,238 bei  $140^{\circ}\text{C}$ . getrocknetes, wasserfreies Salz lieferten 0,0525 g  $\text{BaSO}_4$  =  $12.97\%$  Ba.

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung, hier wie überall in diesem Aufsätze durch Verbrennung mit Bleichromat und Sauerstoff ausgeführt, ergab Folgendes:

0,399 g lieferten 0,341 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,898 g  $\text{CO}_2$  =  $9.49\%$  H und  $61.38\%$  C.

Die gefundenen Zahlen stimmten also gar nicht zu der Formel des gewöhnlichen Baryumsalzes der Cholsäure,  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{BaO}_5$ .

	Berechnet	Gefunden
C	$60.54\%$	$61.38\%$
H	$8.19\%$	$9.49\%$
Ba	$14.44\%$	$12.93\%$

Dass trotzdem hier das Baryumsalz der gewöhnlichen Cholsäure vorlag, ging aus der späteren Untersuchung der freien Säure hervor. Die abweichende Zusammensetzung rührte

daher, dass bei dem von mir, wie auch früher von Anderen, geübten Verfahren zur Umkrystallisierung des Baryumsalzes aus wasserhaltigem Alkohol entweder saure Salze oder Gemenge von Salz und freier Säure leicht entstehen. Ich habe dies durch besondere Versuche mit dem Baryumsalze der reinen, aus Rindergalle dargestellten Cholsäure controlliren können.

Durch Umkrystallisiren des letztgenannten Salzes aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Wasser und Verdunsten bis zur beginnenden Krystallisation erhält man leicht Präparate mit schwankendem, regelmässig zu niedrigem Baryumgehalt. In einem Falle habe ich durch Umkrystallisiren sogar ein Präparat mit nur 8,39% Ba erhalten.

Dieses Baryum Salz wurde mit Alkohol fein zerrieben und ein paar Mal auf dem Filtrum mit Alkohol gewaschen. Das so behandelte, bei 135—140° C. getrocknete Salz hatte nunmehr einen Gehalt von 13,5% Ba. Der zum Auswaschen benutzte Alkohol trübte sich nach und nach und setzte ein aus vierseitigen, fast rechteckigen Täfelchen bestehendes Salz ab, welches, trocken, 14,21% Ba enthielt. Das von diesen Krystallen getrennte Filtrat setzte beim freiwilligen Verdunsten schön ausgebildete, typische Krystalle von freier Cholsäure ab. Das oben erwähnte, in langen verfilzten Nadeln krystallisirende Salz mit 8,39% Ba konnte also durch einfaches Waschen mit Alkohol in baryumreicherem Salz und freier Cholsäure aufgetheilt werden.

Nach diesen, an dem Baryumsalze der Cholsäure aus Rindergalle gemachten Erfahrungen schlug ich ein anderes Verfahren zur Darstellung des Baryumsalzes der Eisbärencholsäure ein.

Ich löste die freie Säure in verdünntem Barytwasser, entfernte das überschüssige Barythydrat mit  $\text{CO}_2$ , filtrirte und erwärmte gelinde, um die überschüssige Kohlensäure zu entfernen. Nach ein paar Tagen wurde filtrirt, zu beginnender Hautbildung concentrirt und erkalten gelassen. Die ganze Lösung erstarrte hierbei zu einem Krystallbrei, der auf dem Saugfiltrum abgesogen, mit Wasser nachgewaschen, ausgepresst und darauf im Exsiccator getrocknet wurde.

Beim Trocknen im Exsiccator verlor das Salz 6,43% Wasser und beim Trocknen bis zu 142° C. noch weitere 1,46% oder im Ganzen 7,89% Wasser.

0,537 g des bei 142° C. getrockneten Salzes lieferten 0,115 g  $\text{BaCO}_3 = 14,90\%$  Ba.

Der Gehalt an Ba, 14,90%, war also etwas zu hoch, was wahrscheinlich von einer Verunreinigung mit etwas  $\text{BaCO}_3$  herrührte.

Das von dem auskrystallisirten Salze abgesogene Filtrat wurde durch vorsichtiges Verdunsten zu weiterer Krystallisation (ebenfalls lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln) gebracht und die Krystallmasse wie im vorigen Falle behandelt.

Der Gewichtsverlust im Exsiccator und beim Trocknen bis zu 138° C. entsprach im Ganzen 8,31% Wasser.

0,436 g lieferten 0,108 g  $\text{BaSO}_4 = 14,56\%$  Ba.

Dieses Baryumsalz hatte also denselben Baryumgehalt wie das Salz der gewöhnlichen Cholsäure. Aus dem von diesem Salze getrennten Filtrate wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden typische Cholsäurekrystalle von dem Schmelzpunkte + 194° C. erhalten.

Die zur Darstellung der nun erwähnten Baryumsalze verwendete Cholalsäure war zweimal aus Alkohol umkrystallisirt worden. Sie bestand aus typischen Krystallen und hatte den Schmelzpunkt 194° C.

0,2425 g dieser bei 130° C. getrockneten Säure lieferten 0,220 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,6275 g  $\text{CO}_2 = 10,07\%$  H und 70,57% C.

Die gefundenen Zahlen, 70,57% C und 10,07% H, stimmen, namentlich hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes, gut mit der Zusammensetzung der gewöhnlichen Cholsäure, nach der allgemein üblichen Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$  berechnet.

	Berechnet	* Gefunden
C	70,59%	70,57%
H	9,80%	10,07%

Sowohl aus der typischen Krystallform wie aus dem Verhalten zu Jod, dem Schmelzpunkte und der Zusammensetzung des Baryumsalzes und der freien Säure geht also ganz sicher hervor, dass diejenige Säure, welche die Hauptmasse der Fraction  $A_1$  ausmachte, gewöhnliche Cholsäure war.

Fraction  $A_2$ . Diese Fraction bestand, wie oben gesagt, aus ganz farblosen, hellen, bis zu centimeterlangen, lanzettförmigen, radiär gruppirten Blättchen. Im Gegensatze zu der gewöhnlichen Cholalsäure hatten sie keine Neigung, zu verwittern, und sie konnten mehrere Wochen unverändert an der Luft aufbewahrt werden. Sowohl durch die Krystallform wie durch den Schmelzpunkt  $+ 187^\circ \text{C}$ . unterschieden sie sich von der Cholsäure und ich glaubte auch einige Zeit, eine neue Säure vor mir zu haben, die wie die Cholsäure eine blaue Jodverbindung gab. Der starke und schöne Ausfall der Mylius'schen Jodreaction machte jedoch die Sache verdächtig und liess vermuthen, dass es nur um gewöhnliche Cholsäure sich handele, welche in Folge der Verunreinigung mit einer anderen Säure ein abweichendes Verhalten zeigte. Schon die Umkrystallisation aus Aceton bestätigte diese letztere Vermuthung, indem nämlich die umkrystallisirte Säure den Schmelzpunkt  $+ 190^\circ \text{C}$ . hatte. Durch Ueberführung der Säure in das Baryumsalz, Filtriren, Ausfällung der Säure mit Salzsäure unter Zusatz von Aether und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich auch ganz typische Cholalsäurekrystalle von dem Schmelzpunkte  $+ 194^\circ \text{C}$ .

Die Fraction  $A_2$  bestand also der Hauptmasse nach aus Cholsäure, die durch Verunreinigung mit einer anderen Cholalsäure eine abweichende Krystallform und ein im Uebrigen etwas abweichendes Verhalten angenommen hatte. Welcher Art diese verunreinigende Säure ist, kann ich nicht sicher sagen, denn es gelang mir, wegen ihrer geringen Menge, nicht, dieselbe zu isoliren und zur Krystallisation zu bringen. Sie hatte einen fast rein bitteren Geschmack und ihr Baryumsalz war sehr schwer löslich in Wasser. Das Wahrscheinlichste ist, dass die Säure Choleinsäure war.

Fraction  $A_3$ . Die Acetonbenzollösung wurde an einem mässig warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand, von honigartiger Consistenz, hatte einen intensiv und widerlich bitteren Geschmack. Er gab sehr schön die Pettenkofer'sche Gallensäureprobe und die sogenannte Fluorescenzprobe mit concentrirter Schwefelsäure. Er war

sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, nicht aber in Benzol.

Dieser Rückstand wurde noch einmal in Aceton gelöst und mit überschüssigem Benzol bis zum Auftreten einer ziemlich starken Trübung versetzt. Nach ein paar Tagen hatte die Lösung sich geklärt und am Boden fand sich eine dünne firnissähnliche Schicht. Wenn nach einigen Wochen weder in dieser Schicht noch an der Wand des Gefäßes Krystalle oder feste Partikelchen zu sehen waren, wurde die Lösung weiter verarbeitet. Widrigenfalls wurde noch einmal eingetrocknet, in Aceton gelöst und Benzol zugesetzt.

Wie ich im Ganzen die Cholalsäuredarstellung aus drei verschiedenen Gallenportionen unternommen habe, so habe ich auch dreimal die Fraction A<sub>3</sub> weiter verarbeitet. Das eine Mal führte ich hierbei den Rückstand nach Verdunstung des Acetons und Benzols direct in das Baryumsalz, die zwei anderen Male in das Natriumsalz über.

Zur directen Darstellung des Baryumsalzes löste ich den Rückstand in überschüssigem, verdünntem Barytwasser, entfernte den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, filtrirte, concentrirte stark und setzte überschüssigen Alkohol hinzu. Von dem geringfügigen Niederschlage wurde abfiltrirt, das Filtrat wurde eingetrocknet und der Rückstand in kaltem Alkohol gelöst. Hierbei blieb ein unbedeutender, aber an Farbstoff reicher Rest zurück, von dem abfiltrirt wurde. Beim neuen Eintrocknen und Auflösen des Rückstandes blieb ebenfalls ein unbedeutender, gefärbter Rest zurück; zuletzt erhielt man aber eine schwach gelblich gefärbte, alkoholische Lösung, die beim Eintrocknen einen in Alkohol leicht und ohne Rückstand löslichen Rest gab. Aus dieser Lösung konnte das Baryumsalz durch Zusatz von überschüssigem Aether als schneeweisse Flocken ausgefällt werden. Dieses Salz wurde darauf mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt, welches zur Bestimmung der specifischen Drehung und darauf zur Darstellung der freien Säure verwendet wurde.

Zur directen Darstellung des Natriumsalzes wurde der amorphe Rückstand in verdünnter Sodalösung aufgelöst. Diese

Lösung wurde behufs vollständiger Entfernung des Alkali-carbonates wiederholt abwechselnd eingetrocknet und in Alkohol gelöst. Hierbei blieb auch der färbende Stoff zum allergrössten Theil ungelöst zurück. Aus dem so gereinigten, in Wasser gelösten Salze schied sich nach Zusatz von Salzsäure die freie Gallensäure als eine amorphe, weisse flockige Fällung aus. Bei der Prüfung dieser Säure mit der Jodprobe nach Vahlen<sup>1)</sup> war der Ausschlag vollkommen negativ und die Säure war also offenbar nicht Cholsäure, sondern eher Choleinsäure. Der negative Ausfall der Jodprobe schloss indessen nicht die Verunreinigung mit Cholsäure aus, um so weniger als, wie ich später fand, diese Choleinsäure, die ich Ursocholeinsäure nenne, die vollständige Ausfällung der Cholsäure erschwert und auch die Krystallform sowohl der Cholsäure wie ihrer Salze verändern kann.

Bei fractionirter Fällung einer alkoholischen Lösung des ursocholeinsauren Natriumsalzes mit Aether setzten sich allmählich harte, kreideweisse radiär gestreifte Kügelchen ab, die ich erst als das krystallisirte Salz der neuen Säure betrachtete. Nach der Herausnahme eines kleinen Theiles derselben, Auflösen in Wasser und Prüfung der ausgefällten freien Säure mit Jod erhielt ich aber eine schöne Jodcholsäurereaction, und bei weiterer Untersuchung erwies sich das auskrystallisirte Salz als unreines Natriumsalz der Cholsäure. Trotz des ursprünglich negativen Ausfalles der Jodprobe enthielt also die neue Säure etwas Cholsäure, die mit Benzol sich aus der Acetonlösung nicht ausfällen liess, die aber als Natriumsalz durch fractionirte Fällung mit Aether entfernt werden konnte.

Nach dieser Erfahrung habe ich nachher das Natriumsalz theils durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether und theils durch Eintrocknen und Lösen in absolutem Alkohol, worin das cholsaure Salz schwerer löslich ist, zu reinigen versucht.

Ob die Ursocholeinsäure trotzdem ganz frei von Chol-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXI.

säure gewesen ist, kann ich nicht sicher sagen, denn die Empfindlichkeit der Jodprobe ist keine unbegrenzte. Nach den im hiesigen Laboratorium von Oerum gemachten Bestimmungen kann man jedoch, wenn man nach Mylius und Lassarcöhn<sup>1)</sup> Jod und Jodkalium zu der Probe verwendet, eine absichtliche Verunreinigung gewöhnlicher Choleinsäure mit 4% Cholsäure leicht und sicher entdecken. Da meine als rein bezeichneten Präparate dieser Probe gegenüber vollständig negativ sich verhielten, kann eine etwa vorhandene Beimengung von Cholsäure jedenfalls nur geringfügig gewesen sein.

Da das Baryumsalz die geeignetste Form für die Analyse der neuen Säure zu sein schien und da die ganze Ausbeute an Säure nur gering war, habe ich das Natriumsalz zur Bestimmung der optischen Drehung benutzt und dann in das Baryumsalz übergeführt.

Zu dem Ende wurde die Lösung des Salzes in Wasser mit  $BaCl_2$ -Lösung versetzt. Es entstand hierbei ein beim Umrühren wieder verschwindender Niederschlag, der erst nach Zusatz von überschüssiger Chlorbaryumlösung bleibend wurde und als eine zähe, harzähnliche Schicht am Boden des Gefäßes sich ansammelte. Wenn der Niederschlag nach Zusatz von mehr Baryumsalzlösung nicht weiter sich vermehrte, wurde die Flüssigkeit abgossen und filtrirt. Aus dem Filtrate wurde ein Rest der Säure durch Fällung mit Salzsäure gewonnen.

Der zähe Bodensatz wurde erst durch Kneten unter Wasser so weit als möglich gewaschen (was übrigens nicht ohne Verluste möglich war) und darauf in Alkohol gelöst. Durch Verdünnung mit Wasser wurde das Salz zum zweiten Male gefällt, durch Kneten mit einem Platinspatel unter Wasser gewaschen, von Neuem in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit Aether gefällt.

Das Baryumsalz ist schwer löslich in kaltem und nur wenig leichter löslich in warmem Wasser. Ein Theil des Salzes erfordert zur Lösung etwa 800 Theile Wasser bei Zimmertemperatur. Das unreine Salz, wie ich es nach dem Zerkochen der gallensauren Salze mit Barythydrat erhielt,

<sup>1)</sup> Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 27, 2. S. 1341.

war in Wasser viel leichter löslich. In kaltem Alkohol ist das Baryumsalz sehr leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung, mit Wasser bis zu bläulich weisser Opalescenz versetzt, schied es sich allmählich in kleinen, harten, weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Kugeln aus, die indessen auch mit amorpher Substanz gemengt waren. Aus diesem Grunde und da meine Erfahrungen an der Cholsäure gelehrt hatten, dass bei der Krystallisation aus wasserhaltigem Alkohol leicht Salze mit wechselndem Baryumgehalt auskrystallisiren können, versuchte ich nicht, das krystallisirte Salz zu analysiren, sondern fand es besser, das Salz in Alkohol zu lösen und mit Aether zu fällen. Die übereinstimmende Zusammensetzung der in dieser Weise dargestellten verschiedenen Baryumsalze spricht auch zu Gunsten dieses Verfahrens. Nach dem Trocknen im Exsiccator und darauffolgenden Trocknen bei 120—125° C. wurde leicht Gewichtskonstanz erreicht. Bei diesen Temperaturen fand keine Zersetzung oder sichtbare Veränderung statt.

Präparat A. 0.1965 g lieferten 0.058 g  $\text{BaSO}_4 = 17.36\%$  Ba; 0.3223 g lieferten 0.2197 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.677 g  $\text{CO}_2 = 7.57\%$  H und 57.28% C.

Präparat B. 0.423 g lieferten 0.104 g  $\text{BaCO}_3 = 17.12\%$  Ba; 0.2113 g lieferten 0.148 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.444 g  $\text{CO}_2 = 7.78\%$  H und 57.30% C.

Das von der Darstellung des Präparates B getrennte  $\text{BaCl}_2$ -haltige Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und in dieser Weise der Rest der Säure erhalten. Diese Säure wurde von Neuem zur Darstellung des Baryumsalzes benutzt und das aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällte Salz zu einer Baryumbestimmung verwendet.

Präparat C. 0.450 g lieferten 0.110 g  $\text{BaCO}_3 = 17.01\%$  Ba.

Die Analysen der 3 Präparate lieferten also folgende Zahlen.

	Präparat A	B	C
C	57.28	57.30	—
H	7.57	7.78	—
Ba	17.36	17.12	17.01

Diese Zahlen stimmen gut mit einem Salze von der Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BaO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden (Mittelwerthe)
C	57,18	57,29
H	7,52	7,68
Ba	17,23	17,16

Da das Salz aus wasserhaltigem Alkohol gefällt war, ist die Gegenwart von etwas Wasser in dem Salze durch die Darstellungsmethode nicht ausgeschlossen. Man könnte aber auch an dem Vorhandensein von etwas Alkohol in dem Salze denken. Die Analysen stimmen nämlich ebenso gut zu einem Salze  $C_{15}H_{27}BaO_4 + \frac{1}{2} C_2H_6O$ , welches genau dieselbe Zusammensetzung wie das Salz  $C_{19}H_{29}BaO_4 + \frac{1}{2} H_2O$  hat. In beiden Fällen führt die Analyse zu einer mit der Choleinsäure Latschinoff's homologen Säure. In jenem Falle (Formel  $C_{19}H_{30}O_4$ ) ist sie homolog nach der Formel von Latschinoff  $C_{25}H_{42}O_4$  und in diesem (Formel  $C_{18}H_{28}O_4$ ) nach der Formel von Lassar Cohn  $C_{24}H_{40}O_4$ .

Den Entscheid zwischen diesen zwei Möglichkeiten habe ich leider nicht geben können, denn ich hatte zu meinen Untersuchungen fast alles Material verbraucht und die Säure selbst habe ich nicht analysiren können.

Die Säure selbst habe ich in keiner Weise zur Krystallisation bringen können. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, löst sich aber nur äusserst wenig in Wasser oder Benzol. Durch Zusatz von überschüssigem Benzol zu ihrer Lösung fiel sie nur in amorphem harzigen Zustande aus und dasselbe geschah durch allmählichen Zusatz von Wasser zu ihrer Lösung in Alkohol oder Aceton. Aus dem Alkali- oder Baryumsalze konnte sie dagegen feinflockig ausgefällt werden und in dieser Form war sie leicht auszuwaschen. Trocken stellte sie ein rein weisses lockeres Pulver dar.

Die Säure hat einen intensiv und widerlich bitteren Geschmack ohne Spur eines süsslichen Nebengeschmackes. Sie gibt die Pettenkofer'sche Probe sehr schön und verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure wie andere Gallensäuren. Mit Jod und Jodkalium gibt sie keine Blaufärbung und ähnelt in dieser Beziehung der Choleinsäure. Auch durch die verhältnissmässig grosse Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes steht

sie der Choleinsäure nahe. Aus diesen Gründen habe ich sie auch als eine Choleinsäure bezeichnet: da sie aber von der Choleinsäure der Rindergalle wesentlich verschieden ist, und da sie mit keiner anderen mir bekannten Cholalsäure identisch ist, habe ich sie Ursocholeinsäure genannt.

Abgesehen von einer wesentlich anderen Zusammensetzung, insofern als dieselbe in dem Baryumsalze ihren Ausdruck findet, unterscheidet sich die Ursocholeinsäure von der Choleinsäure der Rindergalle durch eine bedeutend niedrigere spezifische Rotation und niedrigeren Schmelzpunkt.

Die Bestimmung der spezifischen Drehung geschah mit einem vorzüglichen Laurent'schen Halbschattenapparate bei  $+ 16^{\circ}$  C. und bei einer Röhrenlänge von 2 oder 3 Decimeter. Die Zahl der Ablesungen war jedesmal 12—20. Die freie Säure war in Alkohol und das Natriumsalz in Wasser gelöst.

In einer Lösung, welche 6,84% Säure enthielt, wurde  $\alpha_D = + 22,34^{\circ}$  gefunden. Das Natriumsalz, aus welchem diese Säure dargestellt worden war, zeigte in einer Lösung von 2,5% die Drehung  $\alpha_D = + 20,12^{\circ}$ . Dieses Salz war indessen wahrscheinlich nicht ganz frei von Cholsäure und die spezifische Drehung ist also, wie es scheint, etwas zu hoch. Zu den folgenden zwei Bestimmungen wurden dagegen von Cholsäure ganz freie Salze benutzt, die aus zwei verschiedenen Darstellungen stammten. Diese Bestimmungen, welche ich folglich als die zuverlässigsten betrachte, gaben folgende Zahlen für das Natriumsalz.

In einer Lösung von 2,36%  $\alpha_D = + 16,46^{\circ}$

„ „ „ „ 4,60%  $\alpha_D = + 15,29^{\circ}$

Die in den beiden Lösungen gefundene, etwas abweichende Drehung steht im Einklange mit der auch für andere Cholalsäuren gemachten Erfahrung, dass die spezifische Drehung mit abnehmender Concentration etwas stärker ist.

Durch diese bedeutend niedrigere spezifische Drehung weicht also die Ursocholeinsäure wesentlich von der gewöhnlichen Choleinsäure der Rindergalle ab.

Das Verhalten der Ursocholeinsäure beim Erhitzen ist auch ein ganz anderes. Bei  $100-101^{\circ}$  C. schmilzt die

Säure oder sintert zu einer durchsichtigen, farblosen Masse zusammen, die beim Erkalten durchsichtig glasartig und spröde wird. Beim Zerreiben dieser Masse wird das Pulver so ausserordentlich stark elektrisch, dass die Zerreibung äusserst schwierig wird und mit grossen Verlusten verknüpft ist. Dieses Pulver schmilzt wiederum bei 100—101° C. Erhitzt man es aber stärker, so ändert die durchsichtige Masse nur insofern ihr Aussehen, dass sie schon bei 120° C. gelblich wird und bei fortgesetztem Erhitzen unter allmählicher Bräunung sich zersetzt.

Da ich zu den nun mitgetheilten Untersuchungen mein ganzes Material verbraucht hatte, kann ich über diese Säure nichts Weiteres mittheilen. Die Anzahl der Analysen ist leider zu klein, um weitgehendere Schlüsse zu gestatten. Aus dem nun Mitgetheilten scheint jedoch mit Sicherheit hervorzugehen, dass die Ursocholeinsäure nicht mit der Latschinoff'schen Choleinsäure identisch sein kann. Von ihr unterscheidet sie sich durch andere Zusammensetzung und etwas grössere Löslichkeit des Baryumsalzes, durch abweichendes Verhalten beim Erhitzen und durch wesentlich andere spezifische Drehung. Von der Cholsäure unterscheidet sie sich durch dieselben Eigenschaften und durch ihr negatives Verhalten zu Jod.

Fraction B. Der oben S. 538 erwähnte, nach dem Kochen mit Barytwasser erhaltene Rückstand wurde nach dem Entfernen des überschüssigen Barythydrates durch Waschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Wasser ausgekocht. Es ging hierbei das schwerlösliche Barymsalz einer Cholalsäure in Lösung, während der Farbstoff, wenn auch nicht vollständig, zum allergrössten Theil neben dem Baryumcarbonat und den Baryumseifen ungelöst zurückblieb. Die gesammelten Filtrate, welche beim Erkalten sich kaum etwas trübten, wurden mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure sich flockig ausschied. Sie wurde erst durch Decantation und dann auf dem Filtrum mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und im Exsiccator getrocknet. Sie war nach dem Trocknen fast rein weiss und löste sich, zu einem feinen Pulver zerrieben, leicht und ohne Rückstand in kaltem Aceton. Nach Zusatz von Benzol bis zu

beginnender Trübung setzte sich innerhalb 24 Stunden eine ziemliche Menge von zu Büscheln vereinigten glashellen, farblosen Nadeln ab. Diese Krystalle hatten einen fast rein bitteren Geschmack und den Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  C. Mit der Jodprobe gaben sie eine schöne Reaction. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte ich auch aus dieser Fraction reine typische Cholsäure von dem Schmelzpunkte  $194\text{--}195^{\circ}$  C. darstellen. Die Krystalle bestanden also aus einem Gemenge von Cholsäure mit einer anderen Cholalsäure (Latschinoff's Choleinsäure).

Die von den genannten Krystallen getrennte Aceton-Benzollösung wurde in derselben Weise wie die oben besprochene Fraction  $A_3$  behandelt, bis nach neuem Benzolzusatz keine Krystalle mehr zu erhalten waren. Der nach Verdunsten des Aceton-Benzols erhaltene, amorphe Rückstand hatte einen intensiv bitteren Geschmack und gab sowohl die Pettenkofer'sche Probe wie die Fluorescenzprobe mit Schwefelsäure. Mit Jodtinctur oder Jod und Jodkalium gab er dagegen nicht die geringste Jodcholsäurereaction. Aus diesem Rückstande wurde das Natriumsalz bereitet und durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung in das Baryumsalz übergeführt. Wenn durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung keine Fällung mehr entstand, wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die hierbei ausgefällte Säure gab eine recht schöne Jodcholsäurereaction, und es war also in der Rohsäure, trotzdem sie nicht die Jodreaction gab, ein Rest von Cholsäure vorhanden gewesen.

Das mit Wasser ausgewaschene Baryumsalz löste sich vollständig in Alkohol (95 Vol.-Proc.). Aus dieser Lösung wurde es durch starkes Verdünnen mit Wasser gefällt, und das hiervon getrennte Filtrat, welches das leichtlöslichere Baryumsalz der Cholsäure, falls solche vorhanden war, enthalten musste, wurde nach Verdunsten des Alkohols mit Salzsäure gefällt. Die spärliche Fällung wurde gesammelt und mit Jod-Jodkalium geprüft: das Ergebniss war aber vollständig negativ.

Das so gereinigte Baryumsalz konnte also als frei von Cholsäure angesehen werden; aber es erwies sich trotzdem als eine nicht einheitliche Substanz. Es bestand der Haupt-

masse nach aus dem Baryumsalze der Choleinsäure (Latschinoff's), mit etwas ursocholeinsaurem Salz gemengt.

Alle Versuche, diese zwei Säuren in freiem Zustande von einander zu trennen, waren vergeblich, und es blieb mir nur übrig, ihre Trennung als Baryumsalze zu versuchen. Das Baryumsalz der Ursocholeinsäure löst sich in etwa 800, das der Choleinsäure in 1100 — 1200 Theilen Wasser und ich versuchte deshalb, die Baryumsalze durch fractionirte Fällung zu reinigen. Diese Aufgabe war indessen sehr schwer, und bezüglich des ursocholeinsauren Salzes, welches hier in kleiner Menge vorhanden war, kam ich nicht zum Ziele. Ich konnte nämlich dieses Salz nicht rein und frei von choleinsaurem Salz erhalten. Besser, wenn auch nur mit bedeutenden Verlusten, gelang mir die Reindarstellung des schwerlöslichen Salzes, des choleinsauren Baryums, in folgender Weise. Die Lösung des Salzes in Alkohol wurde mit Wasser bis zu beginnender Trübung versetzt. Das hierbei zuerst amorph sich ausscheidende Salz wurde abfiltrirt, und beim weiteren Stehen des Filtrates krystallisirte das schwerlöslichere Salz in Büscheln von rechteckigen Prismen, deren Winkel oft ein wenig abgerundet waren, aus. Die Darstellung eines solchen Salzes in analysenreinem Zustande ist mir indessen nur einmal gelungen. Das Ergebniss der Analyse war folgendes.

0.451 g bei 125° C. zu constantem Gewicht getrocknet lieferten 0.095 g BaCO<sub>3</sub> 14.63% Ba.

0.3535 g lieferten 0.274 g Wasser und 0.7968 g Kohlensäure = 8.61% H und 61.47% C.

Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt gut mit der eines Salzes von der Formel  $C_{24}H_{39}BaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	61.45	61.47
H	8.53	8.61
Ba	14.65	14.63

Die aus dem Salze mit Chlorwasserstoffsäure freigemachte Säure, welche keine Spur einer Jodreaction zeigte, wurde in das Natriumsalz übergeführt und aus der Lösung desselben in Wasser nach Zusatz von etwas Aether mit Salzsäure gefällt. Die Säure wurde nun in Büscheln aus Nadeln und vierseitigen

Prismen krystallisirt erhalten. Die Hauptmasse derselben wurde zu der unten mitgetheilten Analyse verwendet und der Rest für Schmelzpunktbestimmungen aufbewahrt. Dieser Rest ging indessen leider durch einen Unfall verloren und ich kann also den Schmelzpunkt nicht angeben. Ich kann nur mittheilen, dass die erst im Exsiccator und darauf bei  $+105^{\circ}$  C. zu constantem Gewicht getrocknete Säure auf  $120^{\circ}$  C. ohne weiteren Gewichtsverlust und ohne sichtbare Veränderung erhitzt werden konnte. Die bei dieser Temperatur getrocknete Säure wurde zu der Analyse verwendet.

0.2655 g lieferten 0.243 g Wasser und 0.698 g Kohlensäure = 10.17% H und 71.70% C.

Die gefundene Zusammensetzung stimmt gut zu einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	71.82%	71.70%
H	10.22%	10.17%

Die Annahme, dass die Säure  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthält, könnte durch die Angabe von Latschinoff gerechtfertigt erscheinen, derzufolge die wässerige Choleinsäure eine geringe Menge von Krystallisationswasser oder einer anderen Substanz, die durch Trocknen nicht entfernt werden kann, enthalten soll.

Sowohl das Baryumsalz wie die freie Säure hatten also in diesem Falle eine Zusammensetzung, welche gut mit der von Lassar-Cohn für die Choleinsäure angegebenen Formel  $C_{24}H_{40}O_4$  stimmt.

Ich habe noch zwei andere Analysen dieser Säure, welche aus dem wiederholt mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällten Baryumsalz dargestellt war, ausgeführt. In diesen Fällen erhielt ich jedoch nicht das Salz krystallisirt. Da aber die Reinigung des Salzes mit grossen Verlusten verknüpft ist, fand ich es besser, die freie Säure, wenn auch nicht ganz rein, zu analysiren, als das Salz zu vergeblichen Reinigungsversuchen zu verbrauchen. In diesen zwei Darstellungen wurde also die Säure aus dem Salze mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt, genau ausgewaschen und getrocknet. Ich konnte in-

dessen diese Säure nicht in Krystallen, sei es aus Alkohol-Aether oder Eisessig erhalten und ich musste sie also in amorphem Zustande analysiren. Sie konnte bei 105—107° C. zu constantem Gewicht und ohne sichtbare Veränderung erhitzt werden. Bei 120—125° C. wurde sie, wie die wasserhaltige Choleinsäure, weich und sinterte etwas zusammen, nahm aber bald eine gelbliche Farbe an und zersetzte sich bei fortgesetztem Erhitzen immer mehr, so dass der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Die zwei analysirten Präparate stammten aus zwei verschiedenen Darstellungen her.

Präparat A. 0,225 g lieferten 0,2045 g Wasser und 0,5945 g Kohlensäure = 10,10% H und 72,06% C.

Präparat B. 0,287 g lieferten 0,262 g Wasser und 0,7605 g Kohlensäure = 10,15% H und 72,27% C.

Für die beiden Präparate wurde also erhalten 72,06 bis 72,27% C und 10,10—10,15% H. Trotzdem die Säure in diesen zwei Fällen amorph war, stimmen auch diese Analysen zu der obigen Formel  $C_{24}H_{40}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Als Mittel aus den 3 analysirten Präparaten erhält man 72,01% C und 10,14% H. Vergleicht man diese Zahlen wie auch die für das Baryumsalz gefundenen mit den von Lassar-Cohn und Latschinoff für die Choleinsäure angegebenen Formeln, so ergibt sich Folgendes:

Choleinsäure $C_{24}H_{40}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$		$C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
(Lassar-Cohn)		(Latschinoff)		
C	71,82	72,29		72,01
H	10,22	10,36		10,14
Choleinsaur. Baryum $C_{24}H_{36}BaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$		$C_{25}H_{38}BaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
(Lassar-Cohn)		(Latschinoff)		
C	61,45	62,15		61,47
H	8,53	8,70		8,61
Ba	14,65	14,23		14,54

Die Analysenzahlen stimmen also zu den Formeln der Choleinsäure. Die Zusammensetzung des Baryumsalzes und der krystallisirten Säure stimmt jedoch entschieden besser zu der Lassar-Cohn'schen Formel.

Die Angaben über die Eigenschaften der Choleinsäure und der Desoxycholalsäure (Mylius) sind leider noch streitig

und man ist bekanntlich noch nicht über die Zusammensetzung der Choleinsäure einig. Unter solchen Umständen ist es schwer, über die nun besprochene Cholalsäure aus der Eisbären-galle ganz bestimmte Behauptungen zu machen. Da sie aber dieselbe Zusammensetzung wie die Choleinsäure aus der Rindergalle hat, da ferner nach einigen Forschern Desoxycholsäure und Choleinsäure dieselben Säuren sind und da endlich nicht der geringste Grund vorliegt, diese Cholalsäure der Eisbären-galle als eine neue Säure zu betrachten, sehe ich mich berechtigt, die dritte Cholalsäure aus der Eisbären-galle als Choleinsäure zu bezeichnen.

Ueber die relativen Mengenverhältnisse der 3 Säuren, Cholsäure, Choleinsäure und Ursocholeinsäure, kann ich der grossen Verluste wegen, mit welchen ihre Reindarstellung verknüpft ist, nichts Sicheres sagen. Ich glaube jedoch behaupten zu können, dass die zwei Choleinsäuren zusammen denselben oder einen etwas grösseren Bruchtheil der gesammten Cholalsäuren als die Cholsäure ausmachen. Bei Verarbeitung von 35 g gallensauren Alkalien erhielt ich aus der Fraction A gegen 13 g und aus der Fraction B 9 g Cholalsäuren (Rohsäuren). Aus der Fraction A erhielt ich gegen 7 g ganz reine Cholsäure und etwas mehr als 2 g Ursocholeinsäure als Natriumsalz. Die Fraction B lieferte fast 1 g reine Cholsäure. Ihre Hauptmasse bestand aus Choleinsäure, die mit etwas Ursocholeinsäure gemengt war.