

# Untersuchungen über die Gallen einiger Polartiere.

## III. Mitteilung.

### Über die Galle des Wallrosses.<sup>1)</sup>

Von

**Olof Hammarsten.**

---

(Der Redaktion zugegangen am 2. August 1909.)

---

Bezüglich des Aufsammelns und der Vorbehandlung der Galle kann ich auf meine früheren Aufsätze, namentlich auf S. 436 Bd. XXXII dieser Zeitschrift hinweisen. Die von «Gallenschleim» und anderer Fällung durch Filtration getrennte alkoholische Lösung hatte in den 4 zur Untersuchung erhaltenen Gallenportionen immer eine je nach der Konzentration gelbe oder gelbbraune Farbe. Bilirubin kam nur in geringer, ein urobilinähnlicher Farbstoff dagegen in größerer Menge vor. In einer Portion konnte ich überhaupt kein Bilirubin oder einen anderen die Gmelinsche Reaktion gebenden Farbstoff nachweisen. Diese Portion enthielt dagegen, wie die anderen, einen Farbstoff, welcher mit  $ZnCl_2$  prachtvolle grüne Fluorescenz gab und ein schönes Urobilinspektrum zeigte. Wahrscheinlich war das Bilirubin, wie in anderen Fällen beim Aufbewahren der Galle unter Alkohol, verändert worden.

Die Vorprüfung der schleimfreien Galle zeigte, daß sie zu den taurocholsäurereichen Gallen gehörte. Ihre Lösung in Wasser wurde nämlich von verdünnter Säure nicht gefällt.

---

<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen habe ich wegen Mangels an Material leider nicht zum erwünschten Abschluß bringen können. Seit mehreren Jahren habe ich nämlich vergebliche Versuche gemacht, mir eine neue, zur Kontrolle einiger Befunde und zum Abschluß der Arbeit nötige Portion Galle zu verschaffen, und wahrscheinlich werde ich nie imstande sein, diese Untersuchungen abzuschließen. Da aber die gewonnenen Resultate in gewissen Hinsichten nicht ohne Interesse sind, habe ich nach vielem Zögern mich dazu entschlossen, dieselben trotz ihrer lückenhaften Beschaffenheit zu veröffentlichen.

Bleizuckerlösung rief ebenfalls keine Fällung hervor; erst nach 24 Stunden hatte ein sehr unbedeutender, flockiger Niederschlag sich abgesetzt. Von Kupfersulfat, Alaun, Chlorcalcium oder Chlorbaryum, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid oder Silbernitrat wurde die Lösung ebenfalls nicht gefällt. Eisenchlorid erzeugte eine flockige, bald zu Boden sinkende und stark sich zusammenziehende Fällung, die aber offenbar nur einen kleinen Bruchteil der Gallenmenge repräsentierte. Bleiessig gab einen reichlichen, sehr voluminösen Niederschlag, und in dem Filtrate hiervon erzeugte Ammoniak eine neue Fällung. Das hiervon getrennte Filtrat war wie gewöhnlich nicht frei von Gallensäuren, enthielt aber solche in so kleiner Menge, daß offenbar fast die ganze Menge der Gallensäuren durch Bleiessig, bzw. ammoniakalischen Bleiessig ausgefällt werden konnte. Das durch diese qualitativen Versuche wahrscheinlich gemachte Vorherrschen der Taurocholate wurde auch durch die quantitativen Analysen bestätigt.

#### Quantitative Zusammensetzung der Wallroßgalle.

Um zu diesen Bestimmungen nicht eine zu große Menge des schwerzugänglichen Materials zu verbrauchen, bestimmte ich nur die Menge gewisser Hauptbestandteile, nämlich der Taurocholate, der Glykocholate mit den Seifen und der Phosphatide, und zwar immer in den in absolutem Alkohol löslichen Stoffen. Es wurden hierbei die Mengen der durch Äther fällbaren und der in Alkohol-Äther löslichen Stoffe gesondert bestimmt. In der einen der hier unten mitgeteilten Analysen, Nr. 1, war die Menge der in Arbeit genommenen Galle so klein, daß die, übrigens nur in geringer Menge vorkommenden, nicht ätherfällbaren Stoffe (6,06 %) nicht näher untersucht werden konnten. In der Analyse 2, wo ich eine etwas größere Menge in Arbeit nehmen konnte, wurden auch diese Stoffe untersucht.

Die Menge der Taurocholate wurde aus dem Schwefelgehalt berechnet, nachdem ich gefunden hatte, daß die Wallroßgalle keine Ätherschwefelsäure, wenigstens keine bestimmbar Mengen von solcher, enthält. Die Taurocholsäuren

der Wallroßgalle sind allerdings, wie später gezeigt werden soll, der Hauptsache nach anderer Art als die gewöhnliche Taurocholsäure; der Unterschied in dem Schwefelgehalte ist jedoch so klein, daß man ohne nennenswerten Fehler aus der gefundenen Schwefelmenge die Säuren als gewöhnliches Natriumtaurocholat, mit einem Gehalte von 5,96 % S und 2,61 % Stickstoff berechnen kann.

Die Menge des Lecithins wurde aus dem gefundenen Phosphorgehalt berechnet. Hierbei ist zu bemerken, daß die Phosphatide der Wallroßgalle, wie unten weiter erwähnt werden soll, nicht aus Lecithin oder Monoamidophosphatiden allein, sondern vielmehr aus einem Gemenge von Mono- mit Di- oder Triamidophosphatiden bestehen. Da weder die Art noch das relative Mengenverhältnis dieser Phosphatide bekannt ist, kann natürlich die berechnete Lecithinmenge nicht richtig sein. Auf der anderen Seite hat man aber gegenwärtig keine Möglichkeit, die Menge der Phosphatide genau zu bestimmen; und da man gewöhnlichenfalls die Phosphatide als Lecithin berechnet, wird hierdurch ein Vergleich mit anderen Gallen jedenfalls ermöglicht.

Von der Anwesenheit von Glykocholsäure in den analysierten Gallen habe ich mich in der unten anzugebenden Weise überzeugen können. Eine quantitative Bestimmung derselben wäre jedoch ohne Aufopferung von zu großen Mengen Materials nicht möglich gewesen, und aus dem Grunde habe ich sie zusammen mit den Seifen und dem Farbstoffe als Differenz zwischen der Gesamtmenge der festen Stoffe und den Mengen der gesondert bestimmten Stoffe berechnet. Im übrigen kann ich bezüglich des Verfahrens auf meine Aufsätze über die Gallen des Eisbären und des Moschusochsen hinweisen. Die hier unten mitgeteilten Analysen beziehen sich auf 2 verschiedene Sendungen von Galle, welche Mischgalle von 2 oder (im 2. Falle) mehreren Individuen war.

#### Galle Nr. 1.

Von den in absolutem Alkohol löslichen Stoffen waren:

Durch Äther fällbar . . . .	93,94 %
„ „ nicht fällbar . . . .	6,06 %.

Die durch Äther nicht fällbaren Stoffe, welche ihrer kleinen Menge wegen nicht analysiert werden konnten, waren in Aether allein ohne Rückstand klar löslich. Sie enthielten Phosphor, aber kaum mehr als Spuren von Schwefel.

Die durch Äther fällbaren Stoffe enthielten 5,15 % Schwefel und 0,241 % Phosphor, und hieraus kann man mit den obengenannten Zahlen berechnen:

Taurocholate . . . . .	86,40 %
Phosphatide (als Lecithin) . .	6,12 %
Glykocholate + Seifen etc. . .	7,48 %

### Galle Nr. 2.

Von den in absolutem Alkohol löslichen Stoffen waren:

Durch Äther fällbar . . . . .	92,26 %
„ „ nicht fällbar . . . . .	7,74 %

Die durch Äther gefällten enthielten 4,48 % Schwefel und 0,174 % Phosphor und hieraus wurde berechnet:

Taurocholate . . . . .	83,56 %
Phosphatide (als Lecithin) . .	4,38 %
Glykocholate + Seifen etc. . .	12,06 %

In diesem Falle, wo ich über eine etwas größere Menge Galle verfügte, konnte auch die durch Äther nicht fällbare Fraktion, welche übrigens auch in Äther allein vollständig klar löslich war, auf einen Gehalt an Schwefel und Phosphor geprüft werden. Von Schwefel kamen nur Spuren vor und der Gehalt an Phosphor war 0,62 %. Dies entspricht einem Gehalte von 15,79 % Phosphatiden (als Lecithin berechnet) in den durch Äther nicht fällbaren, ätherlöslichen Stoffen. Die letzteren enthielten, wie die Untersuchung einer größeren Portion zeigte, außerdem auch Neutralfett und Cholesterin, deren Menge nebst etwas Farbstoff 84,21 % betrug. Da die in Alkohol-Äther löslichen Gallenbestandteile nur 7,74 % der Gesamtstoffe ausmachten, enthielten diese 7,74 g insgesamt 1,22 g Phosphatide, während in den äthergefällten 92,26 g 4,04 g Phosphatide sich vorfanden. Mit Hilfe der obigen Zahlen kann man also für sämtliche, in absolutem Alkohol löslichen Stoffe folgende Zusammensetzung berechnen:

Taurocholate . . . . .	77,09 %
Glykocholate und Seifen . . . . .	11,13 %
Phosphatide . . . . .	5,26 %
Cholesterin und Fett . . . . .	6,52 %

Die durch Äther zusammen mit den gallensauren Salzen ausgefällten Phosphatide konnten, da das Hauptgewicht auf die Untersuchung der Gallensäuren gelegt wurde, nicht zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden. Einer solchen konnten nur die in dem Alkohol-Äther gelöst gebliebenen Phosphatide unterworfen werden, und um hinreichendes Material zu einer solchen Untersuchung zu erhalten, wurden sämtliche, bei der Verarbeitung der verschiedenen Gallensendungen erhaltenen, in Alkohol-Äther löslichen Stoffe vereinigt und zusammen verarbeitet.

Eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung von den ätherfällbaren Stoffen in den 2 Gallen erhaltenen Werte ergibt folgendes:

	Taurocholate	Glykocholate und Seifen	Phosphatide
Galle Nr. 1	86,40 %	7,48 %	6,12 %
„ Nr. 2	83,56 %	12,06 %	4,38 %

Die Galle des Wallrosses gehört also zu den taurocholsäurereichen Gallen, und dementsprechend wurde sie, wie oben bemerkt, aus mäßig verdünnter Lösung nicht von verdünnter Säure gefällt. Daneben mußte sie auch Glykocholsäure in wechselnder Menge in den verschiedenen Gallen enthalten, was durch die weitere Untersuchung bestätigt wurde. Das hauptsächlichste Interesse der chemischen Untersuchung knüpfte sich natürlich an die Frage nach der Natur der Gallensäuren, und darum wurde die eigentliche Arbeit auf diese Frage gerichtet. Bevor ich zu den Untersuchungen über die Gallensäuren übergehe, will ich jedoch erst ein paar anderer Beobachtungen Erwähnung tun.

#### Die Phosphatide der Wallroßgalle.

In der Eisbäregalle hatte ich das Vorkommen einer jecorinähnlichen, reduzierenden Substanz nachgewiesen und ähnliches fand ich auch für die Wallroßgalle.

Aus der ziemlich konzentrierten, alkoholischen Lösung der Galle hatte sich nach einiger Zeit auf den Boden und auf die Wand des Gefäßes eine gelbgraue Fällung abgesetzt. Dieser, aus den verschiedenen Gallenportionen gesammelte Niederschlag wurde in möglichst wenig warmem Wasser gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich aus der kalten Lösung klare, farblose Krystalle ab, die aus Natriumsulfat bestanden, welches Salz also allem Anscheine nach in kleiner Menge in der Galle präformiert enthalten war. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit reduzierte direkt die Fehlingsche Lösung.

Die gefärbte, reduzierende Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und die hierbei sich ausscheidende flockige Fällung wurde abfiltriert. Diese Fällung wirkte reduzierend, enthielt *S* und *P* und löste sich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wurde von  $\text{CdCl}_2$  gefällt und die mit Salzsäure gefällte Substanz verhielt sich also wie die entsprechende Substanz aus Eisbären-galle.

Das salzsäurehaltige Filtrat, welches ebenfalls reduzierend wirkte, wurde neutralisiert und mit Bleizucker gefällt, worauf das neue Filtrat mit Bleiessig gefällt wurde. Der Bleizucker-niederschlag enthielt verhältnismäßig viel, der Bleiessignieder-schlag nur wenig und das Filtrat hiervon keine reduzierende Substanz. Die beiden Bleifällungen wurden je für sich in Wasser aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus den Filtraten wurde der Schwefelwasserstoff mit einem Luftstrom verjagt und dann bei Zimmertemperatur im Vacuum eingetrocknet. Der Rückstand löste sich in beiden Fällen zum größten Teil in Alkohol unter Hinterlassung eines bräunlichen, kaum merkbar reduzierenden Rückstandes. Die beiden alko-holischen Lösungen wurden vereinigt, bei Zimmertemperatur eingetrocknet, der Rückstand in absolutem Alkohol aufge-nommen und mit Äther gefällt. Die Fällung war flockig, re-duzierte aber nicht. Die Alkohol-Äther-Lösung wurde zur frei-willigen Verdunstung hingestellt. Der amorphe, blaßgelbliche Rückstand reduzierte stark. Er enthielt *N*, *S* und *P*.

Die kleine, übrig gebliebene Menge gestattete keine ein-gehendere Untersuchung. Die neutralisierte Lösung in Wasser

war gärungsunfähig, hatte keinen süßen, sondern eher einen schwach bitterlichen Geschmack. Es konnte kein Osazon dargestellt werden und die Proben mit Phloroglucin und Orcin fielen negativ aus. Die Lösung der jekorinähnlichen Substanz enthielt also, wie es scheint, weder gärenden Zucker noch Pentose oder Glukuronsäure.

Zur Untersuchung der ätherlöslichen Bestandteile der Wallroßgalle wurde die Lösung dieser Stoffe in Äther bei 40° eingetrocknet, der Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Äther versetzt. Hierbei entstand eine sehr unbedeutende Trübung (aus Gallensalzen), die abfiltriert wurde. Bei Wiederholung dieses Verfahrens konnten keine ätherfällbaren Stoffe nachgewiesen werden und die eingetrocknete Masse war in Äther vollständig und klar löslich. Diese Ätherlösung wurde nun mit Aceton gefällt. Die Fällung wurde abfiltriert, das Filtrat bei 40° eingetrocknet, der Rückstand in wenig Äther gelöst und von neuem mit Aceton versetzt. Hierbei entstand eine geringfügige Fällung, und das neue Filtrat, wie das vorige behandelt, gab einen in Äther löslichen Rückstand. Diese Ätherlösung wurde nicht im geringsten von Aceton getrübt.

Die ätherlöslichen, von Aceton nicht fällbaren Stoffe wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es konnte ziemlich viel Cholesterin und ein Gemenge von Fettsäuren, darunter Ölsäure, nachgewiesen werden. Außer der Ölsäure konnte ich aber keine andere, ungesättigte Fettsäure nachweisen.

Die durch Aceton gefällten Stoffe wurden in Alkohol gelöst, und da ich auf Grund früherer Erfahrungen die Anwesenheit von Gallensäuren neben den Phosphatiden hier anzunehmen hatte — um so mehr als die acetongefällten Stoffe einen stark bitteren Geschmack hatten —, fällte ich die alkoholische Lösung mit alkoholischer Lösung von  $\text{CdCl}_2$ , welches die Phosphatide, nicht aber die gallensauren Salze aus alkoholischer Lösung fällt. Das von der Cadmiumfällung getrennte Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Trockne verdunstet. Durch Extraktion mit Alkohol konnte ich eine Lösung von Gallensalzen erhalten, die nach Ver-

dunstung des Alkohols untersucht wurden. Auf Grund der ausgeführten Reaktionen, des Verhaltens zu verdünnter Säure und verschiedenen Metallsalzen schien das gallensaure Salz wesentlich Glykocholat zu sein. Es wurde nicht näher untersucht; sein Vorkommen in der Ätherlösung zeigt aber, daß die sonst in Äther unlöslichen gallensauren Salze dank der gleichzeitigen Gegenwart von Phosphatiden hier zum Teil in Äther löslich waren.

Die obengenannte Cadmiumfällung wurde durch Auflösung in Chloroform und Fällung mit Alkohol gereinigt. Sie stellte ein blaßgelbes Pulver dar, welches nach vollständigem Trocknen im Exsikkator (im Dunkeln) das Trocknen bei 102—103° C. ohne Gewichtsverlust und ohne sichtbare Veränderung ertrug. Die so getrocknete Substanz wurde zur Bestimmung des Stickstoffs (nach Kjeldahl) und des Phosphors (Verbrennung mit Natriumhydroxyd und Salpeter) benutzt.

Es wurden gefunden 2,012 resp. 2,06 oder als Mittel 2,04 % N und 2,65 % P.

Die Relation  $P:N = 1:1$  erfordert auf 2,65 % P rund 1,2 % N. Statt dessen wurde gefunden 2,04 % N, was dem Verhältnisse  $P:N = 1:2$ , welches allerdings 2,39 statt 2,04 % verlangt, besser entspricht. Da das Untersuchungsmaterial verbraucht war, konnten keine weiteren Bestimmungen ausgeführt werden. Die gefundenen Zahlen zeigen aber jedenfalls, daß die Wallroßgalle ebenso wie die des Eisbären nicht Lecithin (wenn solches in ihr vorkommt) allein enthält. Neben Monoamidophosphatid müssen allem Anscheine nach auch Di- oder Triamidophosphatide in ihr vorkommen.

Das Hauptinteresse der chemischen Untersuchung dieser Galle knüpfte sich indessen an die Frage nach der Natur der in ihr vorkommenden Gallensäuren. Daß die Hauptmasse derselben aus Taurocholsäure bestand, hatten die oben mitgeteilten Analysen ergeben, daneben mußte man aber auch das Vorkommen von Glykocholat in ihr annehmen. Es war deshalb von Interesse, wenn möglich die gepaarten Gallensäuren zu isolieren, und zwar um so mehr, als die Trennung verschiedener Cholsäuren aus einem Gemenge von solchen mit bedeutenden

Schwierigkeiten, namentlich wenn nur kleine Mengen Materials zur Verfügung stehen, verknüpft sein kann.

#### **Fraktionierte Trennung der gepaarten Gallensäuren.**

Bei den Versuchen, die gepaarten Säuren zu isolieren, stieß ich recht bald auf eine verhältnismäßig schwerlösliche Taurocholsäure, welche durch Säurezusatz ausgefällt werden konnte und welche ein von dem sonst üblichen wesentlich abweichendes Verfahren bei der Verarbeitung der Galle notwendig machte. Nach vielen vorbereitenden, zum Teil verfehlten Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmäßigste.

Die aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällten gallensauren Salze wurden in Wasser gelöst und diese Lösung mit einer 5%igen Lösung von Eisenchlorid gefällt. Hierbei entstand ein flockiger Niederschlag, welcher reichlich Farbstoff enthielt und braunschwarz oder fast schwarz war. Das durch Eisenchlorid nicht mehr fällbare Filtrat reagierte sauer, und als die saure Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung beinahe vollständig abgestumpft worden war, schied sich eine neue Eisenfällung aus, welche mit der vorigen vereinigt wurde. Die Eisenfällungen, welche reichlich Farbstoff, Glykocholat, etwas Taurocholat und Seifen enthielten, wurden als Fraktion 1 bezeichnet.

Das von der obengenannten zweiten Eisenfällung getrennte, nur gelblich gefärbte Filtrat wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwach alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade etwas konzentriert, durch Filtration von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd getrennt, eingetrocknet und durch Alkoholbehandlung und Filtration von  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  befreit. Das alkoholische Filtrat wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand in so viel Wasser gelöst, daß eine Lösung von 10—15% gallensaurem Salz erhalten wurde. Diese Lösung wurde nun mit Salzsäure bis zu 3—5% versetzt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Krystalle aus, und nach 24-stündigem Stehen an einem kühlen Orte war alles in einen Krystallbrei von Taurocholsäure verwandelt worden. Nach 48 Stunden wurde abgesaugt, ausgepreßt und wie unten angegeben weiter gereinigt.

Das von der Krystallmasse abgeseugte Filtrat wurde erst mit Natronlauge größtenteils neutralisiert und dann mit Soda bis zu sehr schwach alkalischer Reaktion versetzt. Nun wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol erschöpft und das alkoholische Filtrat zur Trockne verdunstet. Von dem Rückstande wurde eine 15%ige Lösung in Wasser bereitet und mit 3% HCl versetzt. Nach Impfung mit ein wenig von der obengenannten krystallisierten Taurocholsäure wurde eine neue Krystallisation erhalten, die abgeseugt wurde. Das Filtrat wurde wie oben neutralisiert und verarbeitet, und dieses Verfahren wiederholt, bis in einer Lösung mit 20% festen Stoffen nach Zusatz von Salzsäure und Impfung keine Krystalle mehr erhalten wurden. Sämtliche Krystallisationen wurden vereinigt. Sie bestanden aus der schwerlöslichen Taurocholsäure und wurden als Fraktion 2 bezeichnet.

Das von der letzten Krystallisation erhaltene, nicht mehr krystallisierende Filtrat enthielt noch einen Rest der mit Eisenchlorid fällbaren Säuren, welche aus dem neutralisierten Filtrate mit Eisenchlorid ausgefällt und mit der Fraktion 1 vereinigt wurden. Das von den Eisenfällungen getrennte Filtrat wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, konzentriert, von ausgefälltem Eisenhydroxyd durch Filtration befreit und eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt, das neue Filtrat eingetrocknet und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit NaCl gesättigt und hierbei schied sich ein zweites Taurocholat als eine ölige oder dickflüssige Masse aus, die am Boden des Gefäßes als eine blaßgelbe, honigähnliche Schicht sich absetzte. Die gesättigte NaCl-Lösung konnte leicht von dem Bodensatze abgegossen werden. Die Bodenschicht wurde erst durch Behandlung mit gesättigter NaCl-Lösung von eingeschlossener Flüssigkeit möglichst befreit, dann in Wasser gelöst und noch einmal mit Chlornatrium ausgefällt. Zuletzt wurde die gefällte Masse durch wiederholte Alkoholbehandlung und Eintrocknen von NaCl befreit. Die zuletzt erhaltene trockene Masse wurde als Fraktion 3 bezeichnet.

Die mit NaCl gesättigten, vereinigten Filtrate wurden

durch Alkoholzusatz von einem großen Teil des NaCl befreit. Das Filtrat wurde konzentriert, nach dem Erkalten mit Alkohol gefällt, filtriert und konzentriert und in dieser Weise verfahren, bis nur so wenig NaCl übrig war, daß ohne Schwierigkeit auf dem Wasserbade eingetrocknet werden konnte. Der Rückstand wurde in üblicher Weise durch wiederholte Alkoholbehandlung von verunreinigendem NaCl befreit. Das zuletzt gewonnene Produkt wurde als Fraktion 4 bezeichnet.

Von diesen 4 verschiedenen Fraktionen waren Nr. 2 und 3 die größten, während von 1 und 4 nur kleine Mengen erhalten wurden. Bevor ich zu der Besprechung der zwei Hauptfraktionen übergehe, dürfte es deshalb angemessen sein, erst das wenige, was ich von den Fraktionen 1 und 4 zu sagen habe, hier mitzuteilen.

Die Fraktion 1. Die fast schwarze Eisenfällung wurde auf dem Wasserbade mit Sodalösung vollständig zerlegt, so daß die entsprechenden Natriumsalze erhalten wurden. Das alkoholische Filtrat wurde eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Hierbei blieb ein bedeutender Teil der Farbstoffe neben dem Alkalicarbonate ungelöst zurück. Das neue alkoholische Filtrat wurde eingetrocknet, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung, zur Entfernung etwa beigemengter Taurocholate, von neuem mit Eisenchlorid gefällt. Aus dem Eisenniederschlage wurden in gewöhnlicher Weise mit Sodalösung die Alkalisalze gewonnen und gereinigt. Die wässrige Lösung dieser Salze, welche einen intensiv bitteren Geschmack hatte, wurde durch Zusatz von ein wenig Salzsäure gefällt, um in dieser Weise die in Wasser schwer- oder unlöslichen Säuren dieser Fraktion zu gewinnen.

Diese Ausfällung mit Salzsäure geschah bei Gegenwart von ziemlich viel Äther unter Umschütteln, um die Fettsäuren aus den Seifen zu entfernen. Hierbei trennte sich die Flüssigkeit indessen in eine obere, klare, grünlichbraun gefärbte Ätherschicht und eine untere, ebenfalls klare, kaum gefärbte, saure, wässrige Lösung.

Die beiden Lösungen wurden im Scheidetrichter von einander getrennt und gesondert verarbeitet.

Die ätherische Lösung, welche vollkommen klar filtrierte, lieferte bei der spontanen Verdunstung einen recht bedeutenden Rückstand, welcher einen intensiv bitteren Geschmack hatte und also zweifellos Gallensäure enthielt. Um dieselbe von den Fettsäuren zu trennen, wurde der Rückstand mit kaltem Benzol behandelt, welches reichlich Fettsäuren löste. Die letzteren hatten einen schwach bitteren Geschmack und enthielten also etwas Gallensäure, so wenig jedoch, daß eine weitere Verarbeitung auf solche sich nicht lohnte.

Der in Benzol nicht gelöste Rest wurde wiederholt mit Benzol behandelt, darauf in Wasser mit Hilfe von etwas Soda gelöst und die Lösung eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit Alkohol erschöpft, das alkoholische Filtrat mit Tierkohle entfärbt, von neuem filtriert und eingetrocknet. Die Lösung dieses Salzes in Wasser hatte einen intensiv rein bitteren Geschmack und nach Zusatz von Äther und Salzsäure gab sie eine Fällung, die nunmehr, nachdem die Fettsäuren und der Farbstoff entfernt worden waren, in Äther nicht oder jedenfalls nur sehr wenig sich löste. Die Säure war amorph, harzig und krystallisierte nicht. Sie war stickstoffhaltig, aber schwefelfrei. Ihr Natriumsalz wurde sowohl von verdünnter Salzsäure wie von Essigsäure gefällt und ihre neutrale Lösung wurde ferner gefällt von Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Alaun, Bleizucker, Kupfersulfat und Eisenchlorid. Sie verhielt sich also sowohl hinsichtlich des Geschmackes wie in sonstiger Hinsicht wie Glykcholeinsäure. Ihre Menge war zu klein, um eine mehr eingehende Untersuchung zu gestatten; nur so viel läßt sich sagen, daß hier eine Säure von der Glykcholsäuregruppe vorlag, eine Säure, die nicht gewöhnliche Glykcholsäure war und die in allen Beziehungen mit der Glykcholeinsäure aus Rindergalle übereinstimmte.

Behufs näherer Untersuchung der obengenannten, unteren wässerigen Lösung wurde dieselbe unmittelbar nach ihrer Trennung von der oberen Ätherschicht filtriert, mit Soda bis zu sehr schwach alkalischer Reaktion versetzt und eingetrocknet. Der Rückstand wurde wie gewöhnlich durch ab-

wechselndes Eintrocknen und Auflösen in Alkohol von beigemengten Salzen befreit. Die Menge des so gewonnenen Salzes war bedeutend größer als des aus der Ätherlösung erhaltenen Glykcholeينات. Da die Anwesenheit von Seifen auch in diesem Falle nicht ganz ausgeschlossen war, löste ich das Salz in mit Salzsäure versetztem absolutem Alkohol, filtrierte von dem ausgefällten Chlornatrium ab und versetzte das Filtrat mit überschüssigem Äther wie bei Darstellung von Taurocholsäure nach der von mir angegebenen Methode.<sup>1)</sup> Es wurde eine ziemlich reichliche Fällung erhalten, welche, von dem Alkohol-Äther getrennt, von neuem in das Natriumsalz übergeführt wurde. Ein Teil wurde zur Bestimmung des Schwefelgehaltes verwendet.

Der Gehalt an Schwefel war 5,28% und das Natriumsalz bestand also jedenfalls zum allergrößten Teil, etwa 90%, aus Taurocholat. Der intensiv bittere Geschmack des Salzes war schon an sich ein Beweis dafür, daß es nicht oder jedenfalls nicht hauptsächlich um gewöhnliches Taurocholat sich handeln konnte. Dies wurde auch durch die folgende Untersuchung bestätigt.

Der übrig gebliebene Rest des Salzes 1,5 g wurde in einem kleinen Glaskolben mit Natronlauge von 8% im Papin-schen Digestor etwa 18 Stunden gekocht und dann auf Cholsäure verarbeitet. Nach Ausfällung mit Salzsäure (wonach Taurin im Filtrate nachgewiesen werden konnte) wurde die Rohsäure in das Natriumsalz übergeführt und aus 2%iger Lösung mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt. Hierbei fiel die Hauptmasse als Baryumsalz aus, und das Filtrat hiervon gab mit Salzsäure eine Fällung, die nur sehr schwach die Mylius-sche Jodcholsäurereaktion gab und die also gewöhnliche Cholsäure nur als eine geringe Verunreinigung enthielt.

Die als Baryumsalz ausgefällte Cholsäure wurde in das Natriumsalz übergeführt, und aus dieser Lösung, welche den bitteren Geschmack der Choleinsäure oder Desoxycholsäure hatte, wurde die freie Säure mit Salzsäure gefällt, genau

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift Bd. XLIII.

ausgewaschen und getrocknet. Diese Säure gab keine Spur der Myliusschen Jodcholsäurereaktion und konnte also nicht gewöhnliche Cholsäure sein. Die Säure löste sich leicht in heißem absolutem Alkohol, nach dem Erkalten schieden sich aber keine Krystalle aus. Es wurde nun Äther zugesetzt. Es schied sich hierbei ein sehr unbedeutender flockiger Niederschlag (offenbar eine Verunreinigung) aus, von dem abfiltriert wurde. Die alkoholisch-ätherische Lösung blieb dann lange Zeit stehen, aber selbst nach Zusatz von mehr Äther schieden sich keine Krystalle ab. Die Säure wurde nun in das Alkalisalz übergeführt, von neuem gefällt und getrocknet. Neue Versuche, dieselbe aus verschiedenen Lösungsmitteln zur Krystallisation zu bringen, mißglückten jedoch, und da die Menge des Materials zuletzt nur eine geringfügige war, konnte die Natur dieser Cholsäure nicht sicher festgestellt werden. Durch ihre Eigenschaften stand sie aber der Choleinsäure oder Desoxycholsäure nahe und war jedenfalls nicht Cholsäure.

Die Untersuchung der Fraktion 1 hatte also ergeben, daß in ihr außer Seifen, Glykocholeinsäure und eine der Taurocholeinsäure jedenfalls nahestehende Säure der Taurocholsäuregruppe enthalten war. Daneben enthielt sie nur sehr geringfügige Mengen einer gepaarten Säure, welche gewöhnliche Cholsäure enthielt.

Die Fraktion 4, von NaCl durch Alkoholbehandlung gereinigt, stellte eine weißlich gelbe Masse dar, welche mit so großer Begierde Wasser aus der Luft aufnahm, daß sie an der Luft allmählich in eine schmierige Masse überging. Sie hatte einen verhältnismäßig wenig bitteren, überwiegend süßen Geschmack. Da man in dieser letzten Fraktion außer gallensauren Salzen auch Seifen und andere Stoffe zu erwarten hatte, wurde sie in absolutem Alkohol gelöst, mit Säure versetzt und nach der Methode zur Darstellung der Taurocholsäure mit Äther versetzt. Die freie Säure wurde wieder in das Alkalisalz übergeführt und dieses Salz nach dem Trocknen bis zu konstantem Gewicht im Exsikkator (welches sehr lange Zeit erforderte) zum Teil zu einer Schwefelbestimmung verwendet.

Der Gehalt an Schwefel war 5,22% und es handelte sich also überwiegend um Taurocholate. Der Rest wurde deshalb durch Sieden mit Natronlauge von 8% auf Cholalsäure verarbeitet. Es wurden zwei Cholalsäuren erhalten, von denen die eine ein in Wasser sehr schwerlösliches, die andere ein weniger schwerlösliches Baryumsalz lieferte. Das letztgenannte wurde in größerer Menge erhalten, und aus ihm konnte ohne Schwierigkeit gewöhnliche Cholsäure, welche die Jodreaktion von Mylius und ganz typische Krystalle von dem Schmelzpunkte 195—196° C. gab, dargestellt werden.

Das schwerlösliche Baryumsalz lieferte eine Cholalsäure von denselben Eigenschaften wie die aus der Fraktion 3 gewonnene  $\beta$ -Phocaecholsäure (vgl. unten). Diese Fraktion 4 enthielt also einen Rest von der Taurocholsäure der Fraktion 3 und außerdem enthielt sie, und zwar überwiegend, gewöhnliche Taurocholsäure. Die Menge der letzteren war jedoch, im Verhältnis zu den Mengen der zwei Taurocholsäuren aus den Fraktionen 2 und 3, nur eine kleine. Gewöhnliche Taurocholsäure kam also nur in untergeordneter Menge in der Wallroßgalle vor.

Ich gehe nun zu den Hauptfraktionen 2 und 3 über.

Die Fraktion 2. Die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure (Taurooxycholsäure?) und die entsprechende  $\alpha$ -Phocaecholalsäure.

Die Fraktion 2 bestand, wie oben erwähnt, aus einer in Wasser verhältnismäßig schwerlöslichen Taurocholsäure, welche nach Zusatz von Mineralsäure zu der passend konzentrierten Lösung der gallensauren Salze auskrystallisiert.

Die krystallisierte Rohsäure wurde in Wasser mit Hilfe von Barytwasser zu schwach alkalischer Reaktion gelöst und überschüssiges Baryum mit  $\text{CO}_2$  entfernt. Hierbei schied sich etwas Farbstoff ab, so daß die Lösung nur schwach gelblich war. Nach Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung schied sich die Säure als eine rein weiße, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse aus, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und ausgepreßt wurde und dabei rein weiß er-

schien.<sup>1)</sup> Die so gereinigte Säure wurde in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, was, wie besondere Versuche gezeigt hatten, ohne Zersetzung leicht geschah, wenn jedesmal nur kleine Mengen rasch in einem Reagenzglas erhitzt wurden. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisierte die Säure schön als eine, aus lauter feinen Krystallnadeln bestehende Masse aus. In dieser Weise konnte die Säure wiederholt umkrystallisiert werden und in derselben Weise wurden auch die aus den Filtraten gesammelten Reste der Säure gereinigt.

Die so gewonnene Säure, welche bei der Analyse als eine Taurocholsäure sich erwies, betrachtete ich erst als eine für die Wallroßgalle spezifische Säure. Später fand ich aber, daß, wie es scheint, dieselbe Säure auch bei anderen Phocaceen vorkommt und für diese Tiergruppe vielleicht charakteristisch ist, und aus dem Grunde bezeichne ich sie als eine Phocaetaurocholsäure. In der Fraktion 3 der Wallroßgalle kommt indessen auch eine andere Taurocholsäure vor, die ebenfalls bei anderen Phocaceen vorkommt und vielleicht auf diese Tiergruppe beschränkt ist und welche demnach ebenfalls als Phocaetaurocholsäure zu bezeichnen ist. Aus dem Grunde habe ich diese zwei Säuren und die entsprechenden Cholalsäuren als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren bezeichnet.

Die aus Wasser krystallisierte  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure stellt, getrocknet, eine reinweiße, etwas seideglänzende Masse dar, die beim Zerreiben ein schneeweißes Pulver gibt. Die Krystalle bestehen aus feinen Nadeln oder Säulen, die beim Auskrystallisieren zu Büscheln oder Ballen sich gruppieren.

Die Säure ist verhältnismäßig schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Schütteln der fein zerriebenen Säure mit Wasser von 15—16° C. bis zur Sättigung lösen sich 1,4 Teile Säure in 100 Teilen Wasser. Läßt man die Säure aus einer heiß gesättigten Lösung in Wasser krystallisieren, so scheidet sich

---

1) Da sowohl in der Mutterlauge wie in dem Waschwasser nicht unbedeutende Mengen der Säure zurückgeblieben waren, wurden diese Flüssigkeiten vereinigt, schwach alkalisch gemacht, passend konzentriert und aus ihnen durch Säurezusatz eine neue Portion Taurocholsäure gewonnen, die gereinigt wurde.

allerdings die Hauptmasse in 24 Stunden aus, aber es folgen dann wiederholt neue spärliche Krystallisationen, die nach mehr als einer Woche noch nicht ganz aufhören, und in dieser Weise konnte also die Löslichkeit nicht bestimmt werden. Zusatz von einer Mineralsäure, z. B. Salzsäure, setzt die Löslichkeit der Säure in Wasser sehr bedeutend herab.

Die  $\alpha$ -Taurocholsäure löst sich ziemlich schwer in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol und krystallisiert nur schwer nach dem Erkalten der Lösung. Sie ist fast unlöslich oder jedenfalls sehr schwerlöslich in kaltem Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung wurde nicht durch Aceton oder Chloroform gefällt. Nach Zusatz von Benzol oder Äther zu der alkoholischen Lösung, bis zu beginnender Trübung, scheidet sich aber die Säure in kleinen, nadelförmigen Krystallen aus. Die Säure hat einen überwiegend süßen und daneben einen verhältnismäßig wenig bitteren Geschmack.

Mit Salzsäure von 25 % bei Zimmertemperatur behandelt, erteilt sie allmählich der Salzsäure eine sehr schöne blaue oder blauviolette Farbe. Setzt man dem in Wasser gelösten Alkalisalze überschüssige Salzsäure hinzu, so fällt die Hauptmenge der Säure aus, ein Teil bleibt aber in Lösung und gibt allmählich die obige Farbenreaktion. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man das Auftreten der Reaktion beschleunigen. Die blauviolette Lösung zeigt bei passender Verdünnung mit Salzsäure einen starken Absorptionsstreifen, dessen stärkste Absorption zwischen *D* und *E*, nahe an *D*, etwa an der Stelle des Oxyhämoglobinbandes  $\alpha$  liegt.

Die Säure bildet Salze, welche, wie die der Taurocholsäuren überhaupt, in Wasser löslich sind. Das Natriumsalz ist in kaltem Alkohol ziemlich schwerlöslich. In heißem Alkohol löst es sich besser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen Drusen oder Ballen von Nadeln oder feinen Säulen aus. Es ist wie die Salze der Gallensäuren überhaupt unlöslich in Äther. Die Lösung des Natriumsalzes in Wasser wird nicht gefällt von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  und Bleizucker. Dagegen wird sie von Bleiessig gefällt. Von Neutralsalzen wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei Halbsättigung und von  $\text{NaCl}$  bei Ganz-

sättigung wird das Salz gefällt.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fällt es bei Sättigung bei etwa  $30^\circ$ , beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder.

Von besonderem Interesse ist die spezifische Drehung des Taurocholates (des Natriumsalzes). Wie die anderen Gallensäuren (mit Ausnahme vielleicht für eine Hyoglykocholsäure, die angeblich keine Drehung zeigen soll), ist die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure rechtsdrehend und ihre Drehung ist auffallend stark.

Die Bestimmungen der Drehung sind immer bei Natriumlicht, bei  $20^\circ \text{C}$ . mit Hilfe eines Polarimeters mit dreiteiligem Gesichtsfeld, welches eine Ablesung bis auf  $0,01^\circ$  gestattete, ausgeführt worden. Das Natriumsalz war immer in Wasser gelöst. Es wurden 3 verschiedene Präparate untersucht. Das Salz war in den zwei ersten Fällen aus einer 2 mal und in dem dritten aus einer 5 mal umkrystallisierten Säure dargestellt worden. Es wurden folgende Werte gefunden:<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} (\alpha)_{\text{D}}^{20} &= + 41,33^\circ \text{ (konzentr. } 3,98 \text{ \%)} \\ &= + 40,55^\circ \text{ ( „ } 5,45 \text{ \%)} \\ &= + 41,54^\circ \text{ ( „ } 5,44 \text{ \%)} \end{aligned}$$

Des Vergleiches halber teile ich hier drei Bestimmungen an gewöhnlichem Taurocholat (ebenfalls Natriumsalz) mit. Alle drei Präparate waren aus ganz reiner, nach meinem Verfahren dargestellter krystallisierter Taurocholsäure bereitet worden. Das Präparat 1 rührte von Rindergalle, die beiden anderen von Dorschgalle her.

$$\begin{aligned} (\alpha)_{\text{D}}^{20} &= + 23,27^\circ \text{ (konzentr. } 2,32 \text{ \%)} \\ &= + 23,13^\circ \text{ ( „ } 3,22 \text{ \%)} \\ &= + 24,14^\circ \text{ ( „ } 5,42 \text{ \%)} \end{aligned}$$

Die  $\alpha$ -Taurocholsäure aus der Wallroßgalle hat also eine höchst bedeutend stärkere spezifische Drehung als die gewöhnliche Taurocholsäure, und dies zeigt neben der Schwerlöslichkeit der ersteren in Wasser, daß die beiden Säuren wesentlich verschiedenartig sind.

Außer dem Alkalisalze habe ich nur das Kupfer- und das Baryumsalz dargestellt. Dieses letztgenannte Salz erhält

<sup>1)</sup> Hier wie überall geschah die Bestimmung in einem 2 dm langen Rohre und es wurde das Mittel aus 16–20 Ablesungen in jedem Quadranten genommen.

man durch Auflösung der freien Säure in verdünntem Barytwasser, Ausfällung des überschüssigen Barythydrates mit  $\text{CO}_2$ , Filtration und Konzentration des Filtrates. Die zuerst auskrystallisierende, von etwas  $\text{BaCO}_3$  verunreinigte Portion des Salzes wurde abfiltriert und das neue Filtrat konzentriert. Beim Erkalten schied sich das Salz in Büscheln von langen feinen Nadeln aus, die durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt wurden.

Die freie Säure zersetzt sich leicht unter Gelb- oder Braunfärbung schon beim Erhitzen zu gegen  $100^\circ \text{C}$ . Im Exsikkator kann sie zu konstantem Gewicht getrocknet werden, und die folgenden Bestimmungen des Schwefel- und Stickstoffgehaltes wurden an der in dieser Weise getrockneten Säure ausgeführt. Das Präparat Nr. 1 war aus alkoholischer Lösung durch Ätherzusatz in Krystallen erhalten worden; das Präparat Nr. 2 habe ich 2 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Schwefelbestimmungen wurden, wie überall in dieser Arbeit, nach Schmelzen mit Natronhydrat (aus metallischem Natrium) und Salpeter in üblicher Weise ausgeführt. Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt.

Präparat Nr. 1. Schwefelbestimmung: 0,352 g lieferten  
0,1536 g  $\text{BaSO}_4 = 6,01\%$  S.

Präparat Nr. 2. Schwefelbestimmung: 0,7955 g lieferten  
0,3225 g  $\text{BaSO}_4 = 5,6\%$  S.

Stickstoffbestimmungen: a) 0,394 g erforderten 6,91 ccm  $n_{10}$ -Säure  
= 2,45 % N und

b) 0,3965 g erforderten 6,8 ccm  $n_{10}$ -Säure = 2,41 % N  
= als Mittel 2,43 % N.

Die Werte für N und S in dem Präparate 2 stimmen sehr gut untereinander, denn eine Taurocholsäure mit 5,6 % S verlangt einen Gehalt von 2,45 % N. Dagegen weicht der Schwefelgehalt der aus Wasser krystallisierten Säure, 5,6 %, erheblich von dem Schwefelgehalte der aus Alkoholäther krystallisierten Säure, 6,01 %, ab, was daher rührt, daß die Säure im ersten Falle Krystallwasser enthielt. Beim Trocknen dieser Säure bei  $90^\circ \text{C}$ . verlor sie nämlich Wasser.

0,1875 g der Säure verloren 0,013 g Wasser, bei  $90^\circ \text{C}$ . bis zu konstantem Gewicht getrocknet, was einem Gehalte von

6,93 % entspricht. Zieht man diesen Wert ab und berechnet den Gehalt an S auf wasserfreie Säure, so erhält man den Wert 5,99 % S, welcher mit dem für die aus Alkoholäther krystallisierte Säure gefundenen Werte 6,01 % gut übereinstimmt.

Von dem Baryumsalze wurden zwei verschiedene Präparate in oben angegebener Weise aus der 2 mal aus Wasser umkrystallisierten Säure dargestellt und 2 mal aus Wasser umkrystallisiert. Das Salz wurde erst im Exsikkator, dann bei 103—104° C. und darauf bei 120° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Es konnte übrigens, ohne Gewichtsveränderung und ohne Änderung der rein weißen Farbe noch stärker erhitzt werden. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung geschah durch Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale und Sauerstoffdurchleitung.

Präparat Nr. 1. Baryumbestimmung: 0,587 g lieferten 0,116 g  $\text{BaSO}_4 = 11,62\%$  Ba.

Schwefelbestimmung: 0,501 g lieferten 0,200 g  $\text{BaSO}_4 = 5,489\%$  S.

Stickstoffbestimmungen: a) 0,550 g erforderten 9,3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure = 2,367 % N und

b) 0,457 g erforderten 7,67 ccm  $\frac{n}{10}$ -Säure = 2,35 % N.  
Mittel = 2,36 % N.

Präparat Nr. 2. Baryumbestimmung: 0,5215 g lieferten 0,101 g  $\text{BaSO}_4 = 11,39\%$  Ba.

Schwefelbestimmung: 0,699 g lieferten 0,258 g  $\text{BaSO}_4 = 5,30\%$  S.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmung: 0,3562 g lieferten 0,236 g  $\text{H}_2\text{O} = 7,36\%$  H und 0,6815 g  $\text{CO}_2 = 52,18\%$  C.

Die Analysen der beiden Präparate gaben also folgende Werte:

	C	H	N	S	Ba
Nr. 1	—	—	2,36	5,49	11,62
Nr. 2	52,18	7,36	—	5,30	11,39
Mittel	52,18	7,36	2,36	5,40	11,50

Diese Zahlen stimmen am besten mit einem Salze von der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BaNSO}_8$ .

	Berechnet	Gefunden
C <sub>26</sub> = 312	52,14	52,18
H <sub>44</sub> = 44	7,35	7,36
ba = 68,5	11,43	11,50
N = 14	2,34	2,36
S = 32	5,35	5,40
O <sub>8</sub> = 128		
	<hr/>	
	598,5	

Vergleicht man hiermit die für die freie Säure gefundenen Zahlen, so findet man ebenfalls gute Übereinstimmung. Geht man von der krystallwasserhaltigen Säure aus und berechnet die Zusammensetzung für eine Taurocholsäure von der Formel C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>NSO<sub>8</sub>+2H<sub>2</sub>O, so findet man

	Berechnet	Gefunden
S	5,65	5,60
N	2,42	2,43
H <sub>2</sub> O	6,36	6,93

Eine krystallwasserfreie Säure von derselben Formel erfordert 6,03 % S; gefunden 6,01 % S.

Das Kupfersalz der Säure wurde durch Zersetzung des in Wasser gelösten Baryumsalzes mit Kupfersulfatlösung dargestellt. Das Filtrat von dem Baryumsulfate wurde eingetrocknet und der Rückstand mit absolutem Alkohol, welcher das Kupfersalz leicht löst, behandelt. Aus der alkoholischen Lösung wurde das Salz mit Äther gefällt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wurde es gereinigt. Das Salz war amorph, nach dem Trocknen bläulich weiß. Beim Reiben wurde es so äußerst stark elektrisch, daß es außerordentlich schwer handzuhaben war. Nach dem Trocknen im Exsikkator und darauf bei 103–104° konnte es bei 110° ohne Zersetzung und ohne Gewichtsverlust erhitzt werden. Bei gegen 120° erhitzt, änderte es Farbe und begann sich zu zersetzen.

Infolge der stark elektrischen Beschaffenheit des Pulvers mißglückte leider die C- und H-Bestimmung bei Beschickung des Rohres. Dagegen gelang eine Kupferbestimmung an dem bei 110° getrockneten Salze.

0,392 g lieferten 0,0275 g CuO = 5,597 oder rund 5,6 % Cu.

Ein Kupfersalz von der Formel  $(C_{26}H_{44}NSO_8)_2Cu$  verlangt 5,57 % Cu gegenüber 5,60 % gefundenem.

Sämtliche Analysen sowohl der freien Säure wie ihrer Salze stimmen also sehr gut mit der Formel  $C_{26}H_{45}NSO_8$  der untersuchten Säure. Eine Taurocholsäure von dieser Formel unterscheidet sich aber, wie man sogleich ersieht, von der gewöhnlichen Taurocholsäure,  $C_{26}H_{45}NSO_7$ , nur durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff, und man könnte also die  $\alpha$ -Taurocholsäure der Wallroßgalle als eine Taurooxycholsäure betrachten. Wenn diese Auffassung richtig wäre, würde diese Taurocholsäure voraussichtlich als Spaltprodukt eine Oxycholsäure von der Formel  $C_{24}H_{40}O_6$  liefern. Diese Voraussetzung trifft indessen nicht zu; und meine Untersuchungen über die entsprechende Cholalsäure führten zu Resultaten, welche das Vorkommen einer Oxycholsäure in der  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure allerdings nicht ausschließen, aber gleichzeitig zeigen, daß die Verhältnisse hier viel verwickelter sind, als man zu erwarten hätte. Dies geht aus dem folgenden hervor, und ich will deshalb die weitere Diskussion über die Natur der  $\alpha$ -Taurocholsäure bis nach der Besprechung der Eigenschaften und Zusammensetzung der  $\alpha$ -Phocaecholalsäure aufschieben.

Zur Darstellung der  $\alpha$ -Phocaecholalsäure benutzte ich immer nur krystallisierte  $\alpha$ -Taurocholsäure, die unter dem Mikroskope vollkommen homogen, aus lauter Krystallnadeln ohne amorphe Beimengungen bestehend sich erwies. Die Säure wurde in Wasser unter Zusatz von Natronlauge (bis zu 8 % NaOH) zu einer Lösung, welche zwischen 2 und 3 % Gallensäure enthielt, gelöst und etwa 12 Stunden im Papi-schen Digestor in einem besonderen Porzellangefäße gekocht. Nach dem Erkalten war die Lösung zu einer fast kleisterähnlichen Masse erstarrt, die nach Zusatz von Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit sich löste. Die Hauptmasse des Alkalis wurde mit Salzsäure neutralisiert, darauf wurde filtriert und mit Salzsäure in kleinem Überschusse gefällt. Die Ausfällung geschah unter stetigem Umrühren, welches dann mehrmals wiederholt wurde, weil die käsig ausgefällte Säure nur

sehr langsam zu Boden sich setzte und wie schwebend in einer dicklichen Flüssigkeit sich hielt. Am folgenden Tage bestand der Niederschlag aus weißen Klümpchen, die mit einer gallertartigen Masse gemengt waren. Er wurde auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser gewaschen, ausgepreßt und dann in Wasser mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelöst. Diese filtrierte Lösung wurde eingetrocknet, der Rückstand wurde mit Alkohol erschöpft und die filtrierte alkoholische Lösung eingetrocknet. Von dem so gewonnenen trockenen Natriumsalze wurde eine 1 %ige Lösung in Wasser bereitet und mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung von 10 % versetzt.

Unmittelbar nach Zusatz des Baryumsalzes entstand eine flockige weiße Fällung. Nach einiger Zeit änderte aber die Masse ihr Aussehen, indem der Inhalt des Gefäßes in eine tonerdehydratähnliche Masse sich umwandelte. Am folgenden Tage war diese Masse zum Teil in Ballen oder Drusen von feinen Nadeln umgewandelt und diese Krystallisation nahm in den nächsten Tagen zu. Nach acht Tagen änderte sich das Aussehen nicht weiter und die Masse bestand zum Teil aus kleinen Büscheln von Krystallen und zum übrigen Teil aus durchsichtigen Kügelchen. Es hatte den Anschein, als wäre die Masse ein Gemenge von zwei verschiedenen Salzen, die von einander nicht getrennt werden konnten; und da nach längerem Stehen hierin sich nichts änderte, wurde es notwendig, durch Zersetzung mit Sodalösung in der Wärme die Masse in das Natriumsalz zurückzuverwandeln, um aus diesem Salze die freie Säure noch einmal darzustellen.

Bei Ausfällung der Cholalsäure mit Salzsäure aus der neuen, neutralen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes erhielt ich nun wiederum ein Gemenge von einer weißen flockigen Fällung und einer durchsichtigen gelatinösen Masse, welche die Ausfällung sehr erschwerte, indem die Lösung fast wie eine dünne Gallerte erstarrte. Diese gelatinöse Masse trat nicht gleichzeitig mit, sondern etwas später als die flockige Fällung auf. Ich betrachtete diese gelatinöse Masse anfangs als eine Verunreinigung, und zwar als eine Choloidinsäure oder eine dyslysinartige Substanz, die als Nebenprodukt bei

dem Kochen entstanden war, und von der also die eigentliche Cholalsäure durch Reinigung befreit werden mußte. Alle in verschiedener Weise ausgeführten Trennungsversuche waren indessen erfolglos. Ich erhielt immer ein Gemenge und das bei der ersten Cholalsäuredarstellung erhaltene Produkt wurde zu diesen Vorprüfungen fast vollständig verbraucht.

Es hat keinen Sinn, über diese erfolglosen Reinigungsversuche etwas ausführlicher zu berichten; ich will nur eine Beobachtung erwähnen, die mich auf den rechten Weg führte und zuletzt die Reindarstellung der Säure ermöglichte. Ich hatte nämlich zuletzt gefunden, daß, wenn man eine verdünnte Lösung des Natriumcholates in Wasser mit Salzsäure fällt und unmittelbar nach dem Umrühren auf ein gutes Faltenfilter gießt, man ein wasserhelles Filtrat erhalten kann, welches nach einigen Minuten zu einer völlig durchsichtigen, gallertähnlichen Masse erstarrt. Dieses Erstarren geschieht so rasch, daß bisweilen die auf dem Filtrum noch zurückgebliebene Lösung zu einer gallertigen Masse, welche die übrige Fällung einschließt, gesteht. Bei weiterer Verfolgung dieses Verhaltens bei einer neuen Cholalsäurebereitung fand sich nun ferner, daß diese glashelle, kieselsäureähnliche Masse kein Nebenprodukt oder Verunreinigung war, sondern im Gegenteil als die Hauptmasse erhalten werden konnte, und die eigentliche Cholalsäure der  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure war. Der Grund, warum ich ursprünglich nur kleinere Mengen von ihr beobachtete, war der, daß ich aus nicht hinreichend verdünnter Lösung gefällt und nicht hinreichend rasch filtriert hatte. Unter solchen Verhältnissen fällt nämlich die Hauptmenge dieser Säure in käsigen Klümpchen aus, und die geringe Menge der in Lösung gebliebenen, bald darauf geleeartig sich ausscheidenden Säure wird mit der übrigen Masse als scheinbare Verunreinigung gemengt, während man ein nicht erstarrendes Filtrat erhält.

Bei diesen fortgesetzten Arbeiten fand ich aber ferner, daß, wenn man von der nicht durch Umkrystallisieren oder durch Darstellung des Baryumsalzes hinreichend gereinigten  $\alpha$ -Taurocholsäure ausgeht, man aus ihr, trotzdem sie unter

dem Mikroskope eine anscheinend ganz homogene Krystallisation zeigt, ein Gemenge von zwei oder sogar von drei Cholalsäuren erhalten kann. Neben der  $\alpha$ -Cholalsäure erhält man in solchen Fällen ein wenig der gewöhnlichen Cholsäure und auch etwas von der unten zu besprechenden Cholalsäure  $\beta$  (vgl. Fraktion 3), was um so mehr auffallend ist, als ich die  $\beta$ -Phocaetaurocholsäure, aus welcher die letztgenannte Cholalsäure entsteht, trotz aller Bemühungen nie in Krystallen erhalten habe. Trotzdem kann nun aber, wie es scheint, diese Säure neben ein wenig gewöhnlicher Taurocholsäure in der unter dem Mikroskope homogenen Krystallisation der  $\alpha$ -Taurocholsäure enthalten sein. Ebenso wie die Cholalsäuren scheinen also die Taurocholsäuren zusammen krystallisieren zu können.

Für die Darstellung der  $\alpha$ -Cholalsäure wäre es also gewiß am besten, nur die ganz reine  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure zu benutzen. Dies war aber mit einem zu großen Verbräuche des spärlichen Materiales verbunden, und ich konnte in der unten zu beschreibenden Weise auch mit einem nicht ganz reinen Materiale zum Ziele kommen.

Nach diesen vorbereitenden Untersuchungen gestaltete sich die Methode zur Darstellung der  $\alpha$ -Phocaecholalsäure wie folgt: Unmittelbar nach der Ausfällung der Rohcholalsäure durch Salzsäurezusatz wurde das Gemenge auf mehrere, bereit gehaltene, gefaltete Schnellfilter gebracht. Die Filtrate erstarrten zu einer glasigen, farblosen durchsichtigen Gallerte. Der körnige oder flockige, mit gallertartiger Masse gemengte Niederschlag auf dem Filtrum wurde in Wasser unter Zusatz von Natronlauge bis zu schwach alkalischer Reaktion gelöst, filtriert und wie oben von neuem mit Salzsäure gefällt. Die neue, abfiltrierte Fällung wurde noch einmal in derselben Weise behandelt und das nun nach Salzsäurezusatz erhaltene Filtrat lieferte (in der Regel) keine gallertähnliche Masse mehr. Trotzdem wurde der unbedeutende Niederschlag auf dem Filtrum noch einmal in derselben Weise behandelt. Die zuletzt auf dem Filtrum erhaltene Fällung wurde (in einem Falle, wo ihre Menge nicht gar zu klein war) durch Dar-

stellung des Baryumsalzes in später zu besprechender Weise auf  $\beta$ -Phocaecholalsäure untersucht und als solche erkannt.

Sämtliche salzsäurehaltige Filtrate, welche gallertartig erstarrt waren oder Flöckchen der gallertähnlichen Säure enthielten, wurden auf  $\alpha$ -Säure verarbeitet. Die Masse wurde zerrührt und, so weit möglich, mit einem Platinspatel zerkleinert und gepreßt, wobei die ausgepreßte Flüssigkeit abgegossen und gesondert aufgesammelt wurde. Darauf wurde die Masse auf ein Filtrum gebracht und durch wiederholtes Kneten und Pressen, so weit möglich, von Flüssigkeit befreit, worauf sie zuletzt zwischen Papier gepreßt wurde. Die so gewonnene Säure wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in das Alkalisalz übergeführt, welches nach Alkoholbehandlung in gewöhnlicher Weise (um überschüssiges Carbonat und verunreinigendes  $\text{NaCl}$  zu entfernen) getrocknet und für weitere Reinigung aufbewahrt wurde.

Die ausgepreßte, bzw. abfiltrierte salzsäurehaltige Flüssigkeit wurde schwach alkalisch gemacht, eingetrocknet, mit Alkohol erschöpft und das alkoholische Filtrat eingetrocknet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und durch Fällung dieser Lösung mit Salzsäure eine neue Menge gelatinöser Säure gewonnen, die, wie oben, ausgepreßt, behandelt und in das Natriumsalz übergeführt wurde. Die neuen sauren Filtrate, in ähnlicher Weise behandelt, lieferten eine neue Menge gelatinöse Säure, die ebenfalls wie oben in Na-Salz übergeführt wurde, und in dieser Weise wurden mindestens 3 Portionen trockenes Natriumsalz der Säure gewonnen.

Aus diesen vereinigten in Wasser aufgelösten Portionen wurde nun die Säure mit Salzsäure von neuem ausgefällt und ganz wie oben verfahren. Daß diese wiederholten Ausfällungen der gelatinösen Säure und das Verarbeiten der Filtrate, trotz aller Vorsicht, mit großen Verlusten verknüpft waren, ist leicht verständlich, und die schließliche Ausbeute an reinem Alkalisalz der Säure betrug auch weniger als 50% der in Arbeit genommenen Menge. Außerdem dauerte infolge der sehr beschwerlichen Auspressungen der gallertartigen Säure und des wiederholten Eintrocknens und Ausfällens der Filtrate

die Verarbeitung von etwa 10 g Taurocholsäure auf Cholsäure mehrere Wochen.

Da das zuletzt erhaltene reinweiße Natriumsalz in verdünnter, wässriger Lösung nach Zusatz von Salzsäure keine weiße Fällung oder Flöckchen gab, sondern zu einer völlig wasserhellen Gallerte erstarrte, wurde es als frei von anderem gallensauren Salz betrachtet und zur Darstellung der freien Säure verwendet. Zu dem Ende wurde die  $1\frac{1}{2}$  %ige Lösung in Wasser erst mit Äther im Überschuß versetzt und durchgemischt und darauf mit Salzsäure versetzt. Die hierbei ausfallende Säure fing recht bald an zu krystallisieren, und meistens war schon nach 24 Stunden alles in eine homogene Masse von feinen Nadeln verwandelt.

Diese Krystallmasse konnte in der Weise umkrystallisiert werden, daß sie, nach dem Auswaschen auf dem Filtrum, Auspressen und Trocknen im Exsikkator, in Alkohol gelöst und mit etwas Äther versetzt wurde. Hierbei fiel nichts aus; wenn aber so viel Wasser zugesetzt wurde, daß die Flüssigkeit in eine obere Ätherschicht und eine untere schwach opalisierende alkoholische Wasserlösung der Säure sich trennte, fing diese untere Lösung sehr bald an zu krystallisieren und erstarrte fast zu einer aus lauter Ballen von feinen Nadeln bestehenden Masse. Diese konnte leicht auf dem Filtrum ausgewaschen werden. Nach dem Auspressen wurde sie im Exsikkator getrocknet.

Die so gewonnene Säure war immer rein weiß. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde sie nach dem Trocknen im Exsikkator erst einige Zeit bei 103—104 und dann bei etwa 115° getrocknet. Bei höherer Temperatur zeigte sie eine gewisse Tendenz, gelblich zu werden. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte sie bei ungefähr 133° und schmolz unscharf bei 152—156° unter Gasentwicklung.

Die Säure konnte aber auch in anderer Weise in Krystallen erhalten werden, nämlich durch Auflösung der trocknen Säure in absolutem Alkohol und Zusatz von Benzol oder Petroleumäther bis zu beginnender Trübung. Hierbei schied sich die Säure allmählich als schön ausgebildete 6seitige dünne Blättchen

aus, deren Menge durch Zusatz von mehr Benzol resp. Petroleumäther sich vermehrte. Diese Säure, auf dem Filtrum gesammelt, ausgepreßt und an der Luft getrocknet, hatte das Aussehen des ganz reinen Cholesterins. Diese Säure enthielt Benzol resp. Petroleumäther, welches nach dem Trocknen im Exsikkator bei darauffolgendem Erhitzen auf 103—104° unter starkem Aufblähen der Säure entwich. Die Säure konnte dann ohne Gewichtsverlust und mit Beibehaltung der rein weißen Farbe bei 115—120° C. erhitzt werden. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte sie etwas bei gegen 138° und schmolz ohne Gasentwicklung bei 152—153—154° (drei verschiedene Präparate).

Die Säure war fast unlöslich in kaltem Wasser. In heißem Wasser sinterte sie zusammen zu einem zähen Klumpen; bei dem Erkalten erstarrte aber die Lösung zu einer glasellen, festen Gallerte und ein Teil der Säure war also von dem warmen Wasser gelöst worden. Diese Eigenschaft der Säure, sowohl aus ihrer heißen, wässrigen Lösung wie bei Zusatz von Säure zu der wässrigen Lösung ihres Salzes als eine gallertartige Masse oder als ein festes Gelee sich auszuscheiden, ist etwas Charakteristisches, welches diese Säure von allen anderen mir bekannten Cholalsäuren unterscheidet.

Das Natriumsalz der Säure löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, und scheidet sich ziemlich leicht nach dem Erkalten der heiß gesättigten alkoholischen Lösung in Büscheln von Krystallen aus. Ich habe in drei verschiedenen Präparaten die spezifische Drehung des Natriumsalzes bestimmt. Nr 1. war in Alkohol, Nr. 2 und 3 in Wasser gelöst. Die Temperatur war 20° C., die Länge des Rohres 2 dm und die Anzahl der Ablesungen in jedem Quadranten 16.

$$(\alpha)_D = + 36,48^\circ \text{ (konzentr. 4,29 \%)}$$

$$\text{,,} = + 35,63^\circ \text{ ( ,, 3,62 \%)}$$

$$\text{,,} = + 35,21^\circ \text{ ( ,, 3,72 \%)}$$

Das Resultat war ein sehr überraschendes. Da die gewöhnliche Cholsäure eine höhere spezifische Drehung als die Taurocholsäure hat, nämlich als Natriumsalz 30,61° (konzentr. 2,29%)

nach Vahlen<sup>1)</sup>, während das Natriumtaurocholat bei entsprechender Konzentration (vgl. S. 471)  $(\alpha)_D = 23,27^\circ$  zeigt, findet man hier gerade das umgekehrte Verhalten. Die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure hat als Natriumsalz eine spezifische Drehung von rund  $41^\circ$ , während das Natriumsalz der entsprechenden Cholalsäure eine niedrigere Drehung von (in Wasserlösung) rund  $35,42^\circ$  zeigt. Daß eine Cholalsäure eine niedrigere spezifische Drehung als die entsprechende gepaarte Säure hat, widerspricht, soviel ich weiß, aller bisherigen Erfahrung; und dieses unerwartete Verhalten der Säure aus der Wallroßgalle deutete auf ganz besondere Verhältnisse hin. Dasselbe geht auch aus den unerwarteten Resultaten der Elementaranalysen hervor.

Im ganzen habe ich drei verschiedene Präparate der  $\alpha$ -Phocaecholalsäure analysiert. Sie waren alle aus Alkohol-Äther mit Wasser wie oben umkrystallisiert. Die Präparate 1 und 2 waren dann aus Alkohol mit Benzol und Präparat 3 aus Alkohol mit Petroleumäther umkrystallisiert worden. Nach dem Trocknen zu konstantem Gewicht bis  $115^\circ$  wurden sie mit einem Gemenge von Bleichromat und Kupferoxyd, zuletzt unter Durchleitung von Sauerstoff verbrannt. Schmelzpunkt der Präparate 1 und 2 =  $152-154^\circ$  C., für Präparat 3  $153-154^\circ$  C. ✓

Präparat 1.	0,1816 g lieferten	0,163 g $H_2O$ = 9,97 % H
		0,462 g $CO_2$ = 69,38 % C
Präparat 2.	0,2055 g lieferten	0,1773 g $H_2O$ = 9,59 % H
		0,5127 g $CO_2$ = 69,23 % C
Präparat 3.	0,1743 g lieferten	0,1537 g $H_2O$ = 9,79 % H
		0,4425 g $CO_2$ = 69,24 % C

Die Präparate gaben also folgende Werte:

	C	H	O
Nr. 1	69,38	9,97	20,65
„ 2	69,23	9,59	21,18
„ 3	69,24	9,79	20,97
Mittel	69,28 %	9,78 %	20,95 %

Diese Zahlen stimmen gut mit einer Säure von der Formel  $C_{22}H_{36}O_5$  (oder  $C_{22}H_{37}O_5$ ):

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift Bd. XXI, S. 269.

	Berechnet	Gefunden	Berechnet
	$C_{22}H_{36}O_5$		$(C_{22}H_{37}O_5)$
C	69,47	69,28	(69,29)
H	9,47	9,78	(9,71)

Die Analysenzahlen stimmen allerdings auch gut mit den Formeln  $C_{26}H_{44}O_6$  oder  $C_{31}H_{52}O_7$ ; aber diese Säuren, welche zu Taurocholsäuren mit  $C_{28}$  oder  $C_{33}$  führen würden, können ausgeschlossen werden, weil der Baryumgehalt des Cholates unter keinen Umständen zu Säuren von solcher Zusammensetzung paßt.

Das Baryumsalz stellte ich aus einer 1%igen Lösung des Natriumsalzes in Wasser durch Zusatz von einer ebenfalls 1%igen Lösung von Chlorbaryum dar. Zuerst war keine Veränderung merkbar, nach kurzer Zeit trat aber eine Gallerte auf, die erst durchsichtig war, dann aber immer mehr opalisierend und weißlich wurde. Allmählich traten Gruppen von Krystallnadeln auf und das Gemenge, welches in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, enthielt drei Monate später eine vollständige homogene Krystallisation ohne amorphe Beimengungen. Diese Krystallmasse wurde abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen, ausgepreßt und im Exsikkator getrocknet. Da die Menge zu klein war, um sowohl eine Kohlen- und Wasserstoff- wie eine Baryumbestimmung zu gestatten, wurde nur die letztere ausgeführt. Das Salz wurde bei etwa  $115^{\circ}C$ . zu konstantem Gewicht getrocknet; es war rein weiß.

0,418 g lieferten 0,085 g  $BaCO_3 = 14,14\%$  Ba.

Dieser Wert, 14,14% Ba, stimmt sehr gut mit dem für ein Baryumsalz von der Formel  $C_{22}H_{35}BaO_5 + 2H_2O$  berechneten Werte 14,17% Ba. Da ich kein Material zur weiteren Untersuchung hatte, kann ich natürlich nicht dafür einstehen, daß das Salz wirklich zwei Mol. Krystallwasser enthielt, und ich will deshalb bemerken, daß der gefundene Wert nicht mit der Formel des wasserfreien Salzes, welche 15,3% Ba verlangt, stimmt. Der gefundene Gehalt an Baryum stimmt aber, wie oben gesagt, unter keinen Umständen zu einem Salze von der Formel  $C_{26}H_{43}BaO_6$  oder  $C_{31}H_{51}BaO_7$ , denn wenn man diese Salze als wasserfreie berechnet, erfordert jenes nur

13,19 und dieses nur 11,33 % Ba und selbstverständlich noch kleinere Mengen, wenn man die Salze als krystallwasserhaltig berechnet. Die einzige Formel, welche sowohl mit dem Baryumgehalte — unter obiger Voraussetzung — wie mit den für die freie Säure gefundenen Zahlen stimmt, bleibt also  $C_{22}H_{36}O_5$  (oder  $C_{22}H_{37}O_5$ ).

Da ich nur drei Präparate der freien Säure, die allerdings bezüglich des Kohlenstoffes eine sehr gute Übereinstimmung unter einander zeigten, analysiert habe, und da ich ferner keine vollständige Analyse eines Salzes derselben Säure habe ausführen können, kann ich nicht für die Richtigkeit der obigen Formel eintreten, wenn ich sie auch als wahrscheinlich richtig betrachte. Dagegen dürfte es wohl sicher sein, daß die analysierte Cholalsäure keine Oxycholsäure von der Formel  $C_{24}H_{40}O_6$  sein kann, denn die Formel einer solchen Säure verlangt 67,95% C, statt des gefundenen Wertes 69,28%. Ebenso klar ist es, daß eine Taurocholsäure, welche einer Cholalsäure von der Formel  $C_{22}H_{36}O_5$  entsprechen würde, nicht die für die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure gefundene Zusammensetzung  $C_{26}H_{45}NSO_8$  haben kann. Die zwei Säuren entsprechen also nicht einander, und es fragt sich, wie dieser Mangel an Übereinstimmung zu erklären ist.

Unter der Annahme, daß die Analysen nicht fehlerhaft sind, kann ich keine andere Erklärung finden, als die, daß die ursprüngliche Cholalsäure infolge des anhaltenden Siedens mit Alkali sekundär verändert worden ist oder jedenfalls bei der Darstellung einen teilweisen Abbau erfahren hat. Von einer Oxycholsäure,  $C_{24}H_{40}O_6$ , unterscheidet sie sich — die Richtigkeit der obigen Formeln  $C_{22}H_{36}O_5$  oder  $C_{22}H_{37}O_5$  vorausgesetzt — durch einen Mindergehalt an den Elementen einer Aldehydgruppe  $C_2H_4O$  oder Acetylgruppe  $C_2H_3O$ ; und es wäre denkbar, daß bei der Zersetzung der Taurocholsäure durch die Alkalilauge auch die Oxycholsäure (falls eine solche vorhanden war) eine Zersetzung unter Abspaltung von den Elementen der genannten Gruppen erfahren hätte. Durch eine solche Annahme könnte auch das sonst schwerverständliche Verhalten der spezifischen Drehung der beiden Säuren eine Erklärung finden.

Wenn man bei der Cholalsäuredarstellung nicht die ursprüngliche, in der Taurocholsäure enthaltene Cholalsäure, sondern eine zum Teil abgebaute, um gewisse Atomgruppen ärmere Säure erhielte, wäre es nämlich weniger befremdend, wenn diese Säure statt einer höheren eine niedrigere spezifische Drehung als die entsprechende Taurocholsäure hatte.

Ich halte es also nicht für ganz ausgeschlossen, daß die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure wirklich die Formel  $C_{26}H_{45}NSO_8$  hat und als die eine Komponente eine Oxycholsäure  $C_{24}H_{40}O_6$  enthält, welche bei der Cholalsäuredarstellung zu einer Säure von der Formel  $C_{22}H_{36}O_5$  abgebaut wird. Ich bedaure sehr, daß ich diese Möglichkeit nicht durch fortgesetzte, mehr eingehende Analysen habe prüfen können; aber dies war mir bisher nicht möglich, denn alle meine Bemühungen, weitere Sendungen des schwerzugänglichen Materials zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

Abgesehen von der Formel der fraglichen Cholalsäure kann man aber jedenfalls den Schluß ziehen, daß hier eine bisher unbekannte, neue Cholalsäure vorliegt, welche durch ihre Krystallform, ihre eigentümliche, gallertähnliche Beschaffenheit im amorphen Zustande und die Eigenschaft ihrer heißen Wasserlösung, beim Erkalten wie eine Leimlösung zu erstarren, wie auch in gewissen anderen Hinsichten von allen bisher bekannten Cholalsäuren sich unterscheidet. Sie gibt schön die Pettenkofersche Reaktion und mit Salzsäure gibt sie eine ähnliche Farbenreaktion wie die Cholsäure. Von dieser unterscheidet sie sich durch Krystallform, Schmelzpunkt, negatives Verhalten zu der Jodprobe und etwas größere Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes. Sie hat nicht den intensiv bitteren Geschmack der Choleinsäuren und unterscheidet sich von ihnen unter anderem auch durch die Farbenreaktion mit Salzsäure.

Die Fraktion 2 enthielt also fast ausschließlich eine schwerlösliche, bisher unbekannte Taurocholsäure, welche als Spaltungsprodukt (neben Taurin) eine Cholalsäure von der wahrscheinlichen Formel  $C_{22}H_{36}O_5$  lieferte.

Die Fraktion 3. Die  $\beta$ -Phocaetaurocholsäure (Tauroisocholsäure?) und die entsprechende  $\beta$ -Phocaecholalsäure (Isocholsäure?).

Diese Fraktion wurde (vgl. S. 463) durch Aussalzen mit NaCl als eine honigähnliche Masse erhalten, welche durch weitere Reinigung und Alkoholbehandlung zuletzt als ein trockenes, weißes Pulver, mit einem Stich ins gelbliche, gewonnen wurde. Eine Schwefelbestimmung des bei 115° zu konstantem Gewicht getrockneten Natriumsalzes ergab folgendes:

0,6627 g lieferten 0,284 g BaSO<sub>4</sub> = 5,89% S.

Diese Fraktion enthielt also, wenn nicht ausschließlich, jedenfalls fast nur ein Taurocholat oder ein Gemenge von solchen Salzen, denn das gewöhnliche Taurocholat z. B. enthält 5,96% S oder nur 0,07% S mehr als das untersuchte Präparat. Es wurde versucht, aus dieser Fraktion freie Taurocholsäure in Krystallen nach dem für die gewöhnliche Taurocholsäure von mir ausgearbeiteten Alkoholätherverfahren darzustellen; aber dies gelang nicht. Die Säure verhielt sich hierbei wie die Taurocholeinsäure: sie wurde allerdings aus ihrer alkoholischen Lösung von überschüssigem Äther gefällt, setzte sich aber am Boden als eine sirupöse oder harzige Masse ab. Nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther hatte sie immer dieses Aussehen, und selbst nach mehrmonatlichem Stehen unter Äther fand keine Krystallisation statt.

Aus der freien Säure wurde das Baryumsalz dargestellt. Es war sehr leichtlöslich in Wasser und auch in Alkohol, konnte aber in keiner Weise, selbst nicht durch allmähliche Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Äther, zur Krystallisation gebracht werden. Seine Lösung in Wasser wurde ebenso wenig wie die des Natriumsalzes von den gewöhnlichen Schwermetallsalzen, mit Ausnahme von dem basischen Bleiacetate, gefällt. Eine 2%ige Lösung des Natriumsalzes in Wasser wurde bei Zimmertemperatur beim Sättigen mit KCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl nicht gefällt. NaCl erzeugte dagegen, wie oben erwähnt, einen Niederschlag, der als eine honig- oder harzähnliche Bodenschicht sich ansammelte.

Die spezifische Drehung des Natriumsalzes, in Wasser gelöst, bei 20° C. war  $(\alpha)_D = + 25,27^\circ$  (Konzentration =

3,68 %) und sie wich also nicht besonders von der des gewöhnlichen Taurocholates (+ 23 — 24°) ab. Dagegen unterscheidet sich das Salz in dieser Hinsicht wesentlich von dem  $\alpha$ -Taurocholate, dessen spezifische Drehung rund + 41° ist.

Da alle Versuche, diese Taurocholsäure in Krystallen zu erhalten, vergeblich waren, und da ferner das zur Darstellung dieser Fraktion 3 angewandte Verfahren (Aussalzen mit NaCl) eine Verunreinigung mit gewöhnlichem Taurocholat, wenn solches vorhanden war, höchstwahrscheinlich machte, wurde von der weiteren Untersuchung der  $\beta$ -Taurocholsäure oder ihrer Salze Abstand genommen und ich ging zu der Darstellung der entsprechenden Cholalsäure über.

Hierbei wurde mit Natronlauge (8% NaOH) 12 Stunden gekocht und die Rohcholalsäure wie gewöhnlich mit Salzsäure ausgefällt.<sup>1)</sup> Da die Vorprüfung gezeigt hatte, daß diese Cholalsäure ein sehr schwerlösliches Baryumsalz gibt, wurde sie (behufs Entfernung etwa anwesender, gewöhnlicher Cholsäure) in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst und diese Lösung (etwa 1% Cholalsäure) mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt. Die Hauptmasse der Säure wurde hierbei als Baryumsalz ausgefällt; in dem Filtrate blieb aber eine nicht unbedeutende Menge Salz in Lösung, und es wurde deshalb mit Salzsäure gefällt. Die gefällte, genau gewaschene und getrocknete Säure wurde in möglichst wenig, siedend heißem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisierte gewöhnliche Cholsäure aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren war sie ganz rein, vom Schmelzpunkte + 196°, und erwies sich sowohl durch Krystallform wie durch ihr Verhalten zu Jod als völlig typische Cholsäure.

Es wurde also gewöhnliche Cholsäure sowohl aus der Fraktion 3 wie 4 erhalten; aber ihre Gesamtmenge war im Verhältnis zu der Menge sowohl der  $\alpha$ -Cholalsäure wie der  $\beta$ -Cholalsäure der Fraktion 3 so klein, daß gewöhnliche Cholsäure, bezw. die ihr entsprechende Taurocholsäure, nur in untergeordneter Menge in der Galle des Wallrosses vorkommt.

<sup>1)</sup> Hier wie bei der Cholalsäuredarstellung aus  $\alpha$ -Taurocholsäure konnte aus dem Filtrate von der Rohcholalsäure Taurin leicht dargestellt werden.

Die eigentliche Cholsäure der Fraktion 3, welche ich der Kürze halber als  $\beta$ -Säure bezeichne, liefert, wie oben erwähnt, ein sehr schwerlösliches Baryumsalz. Dies fiel amorph aus und hatte keine Neigung zu krystallisieren. In heißem Wasser löste sich dieses amorphe Salz, krystallisierte aber fast sogleich, bevor noch eine Filtration in Frage kommen konnte, und das einmal krystallisierte Salz war dann fast unlöslich in siedendem Wasser. Die Krystallisation geschah so rasch, daß, wenn man eine etwas größere Menge des amorphen Salzes in heißem Wasser zu lösen versuchte, ein Teil in Krystallen sich ausschied, bevor noch alles gelöst worden war, so daß man ein Gemenge von krystallisiertem und amorphem Salz erhielt. In dieser Weise konnte das Salz also nicht durch Krystallisation gereinigt werden, und auch die Versuche, dasselbe aus Alkohol zu krystallisieren, gaben keine guten Resultate.

Dagegen gelang die Krystallisation und Reinigung gut durch Zusammenmischen von einer siedenden, 0,25 %igen Lösung des Natriumcholates mit dem halben Volumen einer ebenfalls siedenden Lösung von  $\text{BaCl}_2$  (0,5 %) und unmittelbares, rasches Filtrieren durch ein Faltenfilter. Unter diesen Verhältnissen geschieht die Krystallisation etwas langsamer, und man erhält während des Erkalts eine ganz homogene Krystallmasse aus lauter Nadeln oder feinen Prismen. Die Krystallisation fängt auch hier in der noch heißen Lösung an und vermehrt sich immer mehr während des Erkalts.

Bei dieser Reinigung bleibt immer ein Teil des Salzes in dem Filtrate gelöst; die letzten Spuren von gewöhnlicher Cholsäure wurden aber gleichzeitig entfernt. Eine Umkrystallisation des Baryumsalzes kann aber nur in der Weise geschehen, daß man aus ihm das Natrium- oder Ammoniumsalz bereitet und wie oben siedend heiß mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung fällt.

Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des in Wasser gelösten Natriumsalzes, bezw. des in Wasser aufgeschlemmten Baryumsalzes mit Salzsäure. Aus dem ersteren Salze fällt sie amorph aus, wogegen man in dem letzteren Falle das Salz mit Beibehaltung der krystallinischen Beschaffen-

heit zerlegen kann. Man erhält also in dem letzteren Falle nach genügendem Auswaschen eine baryumfreie Säure, welche aus Krystallfragmenten oder Krystallen besteht. Wenn man diese Säure, nach dem Trocknen, in Alkohol löst, ist sie ebenso schwer wie die amorphe, getrocknete Säure zur Krystallisation zu bringen.

Die Säure, mag sie aus dem einen oder anderen Salze dargestellt sein, ist sehr leicht löslich in Methyl- oder Äthylalkohol auch bei Zimmertemperatur. In heißem Alkohol lösen sich reichliche Mengen, aber beim Erkalten fand nie eine Krystallisation statt. Ebenso wenig gelang die Krystallisation durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung. In Äther, Benzol und Petroleumäther löst sie sich nicht, konnte aber durch Zusatz von diesen Stoffen zu der alkoholischen Lösung nicht ausgefällt werden. In heißem Äther löste sie sich etwas, die Hauptmasse sinterte aber zu einem zähen Klumpen zusammen. Bei der freiwilligen Verdunstung des Äthers setzten sich kleine Kügelchen an der Wand des Gefäßes ab. Diese Kügelchen zeigten aber keine krystallinische Struktur. Das einzige Lösungsmittel, aus welchem ich die Säure in Krystallen erhalten habe, ist Aceton. Die amorphe Säure löst sich, wenn trocken, verhältnismäßig leicht in Aceton auch ohne Erwärmen auf, und wenn man eine solche mäßig konzentrierte Lösung (etwa 5 %) stehen läßt, so krystallisiert die Säure in Rosetten oder kleinen Ballen von Nadeln oder vierseitigen, wasserhellen Prismen aus.

Die einmal krystallisierte Säure ist aber nunmehr fast unlöslich in kaltem und sehr schwerlöslich in siedendem Aceton. Sie kann jedoch aus heißem Aceton umkrystallisiert werden, und da sie aus diesem Lösungsmittel ziemlich rasch beim Erkalten sich ausscheidet, wird sie nun als kleine Nadeln oder 4-seitige Prismen erhalten. Nur in dieser Weise habe ich die Säure rein und von konstantem Schmelzpunkt erhalten.

Die Säure sintert zusammen schon bei etwa 150°, aber schmilzt erst bei 220—222°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, und ihr Schmelzpunkt ist also bedeutend höher als derjenige der Cholsäure, der Cholein- und der Desoxycholsäure. Die Säure gibt nicht die Jodcholsäurereaktion und hat einen fast

rein bitteren Geschmack. Sie ist rechtsdrehend und die spezifische Drehung des Natriumsalzes in wässriger Lösung bei 20° C. war (in 3 Präparaten) die folgende:

1.  $(\alpha)_D = + 29,10^\circ$  (konzentr. = 3,23%)
2. „  $+ 29,34^\circ$  ( „ = 3,80%)
3. „  $+ 27,32^\circ$  ( „ = 6,46%).

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Säure  $\alpha$  und in Übereinstimmung mit dem für andere Gallensäuren beobachteten Verhalten war also hier die spezifische Drehung der Cholsäure stärker als die der entsprechenden Taurocholsäure.

Zu der Elementaranalyse wurde teils die freie Säure und teils das Baryumsalz verwendet. Die freie Säure war immer aus Aceton zwei- oder dreimal umkrystallisiert worden. Sie war rein weiß und erst bei etwa 100° und dann bei gegen 110°—115° zu konstantem Gewicht getrocknet. Das Baryumsalz war in oben angegebener Weise durch Krystallisation aus Wasser erhalten und bei 115° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Die Analysen der freien Säure ergaben folgende Resultate:

Präparat 1.	0,2004 g lieferten	0,175 g H <sub>2</sub> O = 9,70% H
		0,5185 g CO <sub>2</sub> = 70,56% C
Präparat 2.	0,182 g lieferten	0,159 g H <sub>2</sub> O = 9,71% H
		0,4725 g CO <sub>2</sub> = 70,80% C
Präparat 3.	0,230 g lieferten	0,2047 g H <sub>2</sub> O = 9,88% H
		0,593 g C <sub>2</sub> O = 70,31% C.

Hieraus erhält man folgende Mittelzahlen:

	C	H	O
Nr. 1	70,56	9,70	19,74
„ 2	70,80	9,71	19,49
„ 3	70,31	9,88	19,81
Mittel	70,56	9,76	19,68

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Zusammensetzung einer Säure von der Formel der gewöhnlichen Cholsäure C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>.

C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	Berechnet	Gefunden
C	70,59	70,56
H	9,80	9,76

Die Analysen des Baryumsalzes lieferten folgende Zahlen für das bei 115° C. getrocknete Salz:

Präparat 1.	0,2828 g lieferten	0,2095 g H <sub>2</sub> O = 8,23% H
		0,6027 g CO <sub>2</sub> = 58,12% C
	0,5712 g lieferten	0,1345 g BaSO <sub>4</sub> = 13,86% Ba
Präparat 2.	0,2555 g lieferten	0,1838 g H <sub>2</sub> O = 7,99% H
		0,5514 g CO <sub>2</sub> = 58,83% C
	0,3797 g lieferten	0,0899 g BaSO <sub>4</sub> = 13,93% Ba.

Aus den Analysen der beiden Präparate erhält man folgende Mittelzahlen:

	C	H	Ba	O
Nr. 1	58,12	8,23	13,86	19,79
„ 2	58,83	7,99	13,93	19,25
Mittel	58,47	8,11	13,90	19,52

Diese Zahlen stimmen zu einer Formel	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> baO <sub>6</sub>	
= C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> baO <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	Berechnet	Gefunden
C	58,36%	58,47%
H	8,30%	8,11%
	13,88%	13,90%

Die beiden Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen zeigen leider nicht untereinander eine so gute Übereinstimmung, als zu erwünschen wäre; aber selbst wenn man von den gut stimmenden Mittelzahlen absieht und nur mit den Einzelanalysen rechnet, so gibt es keine andere Formel, mit welcher die Analysenzahlen so gut stimmen wie mit der obigen. Am nächsten kommen die Säuren C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub> und C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>, wie folgender Vergleich der berechneten und gefundenen Werte teils für die freie Säure und teils für die Salze zeigt.

	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Berechnet
	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>		C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>
C	70,59	70,56	70,05	70,75
H	9,80	9,76	9,64	10,38
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Berechnet
	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> baO <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O		C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> baO <sub>5</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O	C <sub>25</sub> H <sub>43</sub> baO <sub>5</sub>
C	58,36	58,47	58,66	61,03
H	8,30	8,11	8,08	8,75
Ba	13,88	13,90	14,56	13,93

Eine Säure mit 25 Atomen Kohlenstoff kann also ausgeschlossen werden, und besonders die Choleinsäure (Latschinoffs) von der Formel  $C_{25}H_{42}O_4$  (mit rund 73,9% Kohlenstoff) weicht sehr stark von den gefundenen Zahlen ab. Größer wäre die Übereinstimmung mit einer Säure mit 23 Atomen Kohlenstoff, wenn man einen Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser in dem Baryumsalze annimmt. In diesem Falle ist aber der Gehalt an Baryum zu hoch, nämlich 14,56% und wenn man 1 Mol. Wasser annimmt, was mit dem Baryumgehalte besser stimmt, so wird der Kohlenstoffgehalt nur 57,56% und also fast um 1% niedriger als der gefundene Wert.

Es bleibt also keine andere Wahl übrig, als die Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  anzunehmen, welche sehr gut mit den gefundenen Zahlen stimmt, und in diesem Falle würde hier also eine Cholalsäure von derselben Zusammensetzung wie die gewöhnliche vorliegen. Von der gewöhnlichen Cholsäure unterscheidet sich aber die neue Säure in mehreren Beziehungen. Sie hat eine andere Krystallform, d. h. sie konnte überhaupt nicht aus Alkohol, in welchem sie viel leichtlöslicher ist, in Krystallen erhalten werden und sie gibt also nicht die tetraedrischen Krystalle der Cholsäure. Sie hat einen viel höheren Schmelzpunkt 220—222°; sie gibt keine blaue Verbindung mit Jod und sie gibt ein in Wasser viel schwerlöslicheres Baryumsalz. Hierzu kommt noch, daß sie mit Salzsäure nicht die Farbenreaktion der gewöhnlichen Cholsäure gibt.

Da diese neue Cholalsäure, welche mit keiner anderen bekannten Cholalsäure identisch ist, dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cholsäure hat, könnte man die  $\beta$ -Phocaecholalsäure als eine Isocholsäure bezeichnen, und die zweite Taurocholsäure der Wallroßgalle wäre dann Tauroisocholsäure.

Diese Taurocholsäure kommt in recht bedeutender Menge in der Wallroßgalle vor. Da sie nicht von der sie begleitenden gewöhnlichen Taurocholsäure getrennt werden kann und da eine quantitative Trennung dieser zwei Cholsäuren mir auch nicht gelungen ist, so kann ich nur sagen, daß nach der

Menge der gewonnenen Cholalsäuren zu urteilen, die Tauroisocholsäure in viel größerer Menge als die Taurocholsäure in der Wallroßgalle vorkommt. Nächst der  $\alpha$ -Taurocholsäure ist auch die  $\beta$ -Taurocholsäure (die Tauroisocholsäure) die in dieser Galle in der größten Menge vorkommende gepaarte Gallensäure.

Daß die  $\alpha$ -Taurocholsäure die in größter Menge vorkommende Säure ist, glaube ich auf Grund der folgenden Bestimmung annehmen zu können. Von 12 g der im Exsikkator getrockneten, in absolutem Alkohol löslichen Stoffe der Galle (Mischgalle von mehreren Individuen) wurde in Wasser eine 15%ige Lösung bereitet und mit 10 ccm Salzsäure von 25% (etwa 2,8% im Gemenge) versetzt. Die Menge der auskrystallisierten, abgesaugten und nach dem Nachwaschen mit ein wenig Wasser fast rein weißen Säure war getrocknet 4,843 g = 40,35% der in Arbeit genommenen Menge alkohollöslicher Stoffe. Da man nun, wie aus dem oben von der Darstellungsmethode Gesagten hervorgeht, aus der Mutterlauge noch weitere Mengen Säure erhalten kann, und da die alkohollöslichen Stoffe nicht aus gallensauren Alkalien allein bestehen, kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß die Menge des  $\alpha$ -Taurocholates in diesem Falle reichlich 50% der sämtlichen gallensauren Salze betrug.

Ein Rückblick auf die Hauptergebnisse dieser Untersuchung, insofern als sie nur die Gallensäuren der Wallroßgalle betrifft, ergibt also folgendes:

1. In kleinen, aber bei verschiedenen Individuen etwas wechselnden Mengen kam Glykocholsäure vor. Sie war aber jedenfalls nicht gewöhnliche Glykocholsäure, indem sie nicht Cholsäure, sondern eine andere, der Choleinsäuregruppe angehörige Cholalsäure lieferte. Da die letztere nicht in Krystallen erhalten werden konnte, ist es zweifelhaft, ob sie Choleinsäure, Desoxycholsäure oder  $\beta$ -Phocaecholalsäure war.

2. In kleiner Menge kam ferner eine Säure der Taurocholsäuregruppe vor, deren Alkalisalz durch Ferrisalz leicht fällbar war und wie Taurocholeinsäure sich verhielt.

3. In etwas größerer, aber verhältnismäßig kleiner Menge enthielt die Galle gewöhnliches Taurocholat, welches durch die aus ihm dargestellte Cholsäure sicher als solches erkannt werden konnte.

4. Als Hauptbestandteil enthielt die Galle als Alkalisalz eine früher unbekannte, in Wasser schwerlösliche, leicht aus Wasser krystallisierende Taurocholsäure, die  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure, die vielleicht eine Taurooxycholsäure ist und deren Natriumsalz durch eine unerwartet hohe spezifische Drehung  $(\alpha)_D = +41^\circ$  von gewöhnlichem Taurocholat sich unterschied. Die ihr entsprechende Cholalsäure, die  $\alpha$ -Phocaecholalsäure, scheint die Zusammensetzung  $C_{22}H_{36}O_5$  zu haben und sie wird wahrscheinlich unter sekundärer Veränderung der ursprünglichen Cholalsäure bei der Darstellung gebildet. Hierfür spricht auch der Umstand, daß ihr Natriumsalz eine niedrigere spezifische Drehung  $(\alpha)_D = +35-36^\circ$  (bei verschiedener Konzentration) als das Taurocholat hat. Diese, ebenfalls früher unbekannte, schön krystallisierende Cholalsäure von dem Schmelzpunkte  $152-154^\circ$ , die in mehreren Hinsichten von allen anderen bekannten Cholalsäuren sich unterscheidet, gehört durch die Farbenreaktion mit Salzsäure zu derselben Gruppe wie die Cholsäure, gibt aber keine blaue Jodcholsäureverbindung. Da diese  $\alpha$ -Säuren, wie es scheint, auch bei mehreren anderen Phocaceen vorkommen, wurden sie  $\alpha$ -Phocaetaurocholsäure bezw.  $\alpha$ -Phocaecholalsäure genannt.

5. In verhältnismäßig reichlicher Menge enthielt die Galle eine andere Taurocholsäure früher unbekannter Art, die leichtlöslich in Wasser ist und, infolge ihres Vorkommens bei mehreren Phocaceen,  $\beta$ -Phocaetaurocholsäure genannt wurde. Die ihr entsprechende  $\beta$ -Phocaecholalsäure hat die Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  und kann also Isocholsäure genannt werden. Sie krystallisiert aus Aceton, hat den Schmelzpunkt  $220-222^\circ$  und verhält sich wie eine Choleinsäure, indem sie ein sehr schwerlösliches Baryumsalz gibt und nicht die Farbenreaktion mit Salzsäure zeigt. Sie gibt ebenfalls keine blaue Jodcholsäureverbindung.