

Über die Farbenreaktion der Cholsäure mit verdünnter Salzsäure.

Von
Olof Hammarsten.

(Der Redaktion zugegangen am 2. August 1909.)

In dem vorigen Aufsätze, über die Wallroßgalle, in diesem Heft habe ich das Verhalten der α -Phocaecholsäure und der ihr entsprechenden Taurocholsäure zu Salzsäure von 25% HCl beschrieben und ich habe dort erwähnt, daß die gewöhnliche Cholsäure, die Cholsäure, eine ähnliche Farbenreaktion gibt. Da dieses Verhalten der Cholsäure meines Wissens nicht von anderen beobachtet oder beschrieben worden ist, will ich hier ganz kurz über die fragliche Farbenreaktion berichten.

Trägt man fein gepulverte Cholsäure — ob sie Krystallalkohol enthält oder nicht ist gleichgültig — in Salzsäure von 25% bei Zimmertemperatur in eine, mit Glasstöpsel verschließbare Flasche hinein, schüttelt um und läßt, ohne von dem Ungelösten abzufiltrieren, stehen, so ändert das Gemenge nach einiger Zeit, die je nach dem relativen Mengenverhältnisse zwischen Cholsäure und Salzsäure wechseln kann, seine Farbe. Sie wird zuerst etwas gelb oder gelblich-grün; aber nach einigen, 4—6—8, Stunden ist sie mehr oder weniger blauviolett geworden und nach 24 Stunden ist sie regelmäßig schön blauviolett. Filtriert man nun, so erhält man ein prachtvoll blauviolettes oder bisweilen fast indigblaues, vollständig klares Filtrat, welches indessen ziemlich bald sich trübt und eine flockige, gelblich weiße Fällung absetzt. Filtriert man die letztere nach neuen 24 Stunden ab, so erhält man wiederum ein völlig klares, schön blauviolettes Filtrat, welches allmählich sich trübt und einen neuen Niederschlag

gibt. In dieser Weise werden wiederholt neue Niederschläge erhalten, aber gleichzeitig ändert sich die Farbe allmählich. Sie geht in Bläulichgrün mit einem roten Farbton im durchfallenden Licht über, dann wird sie immer mehr grünlich, gelbgrün und zuletzt gelb.

Bei spektroskopischer Untersuchung der blauviolettten Flüssigkeit sieht man nach passender Verdünnung mit Salzsäure von 25^o/_o einen sehr starken Absorptionsstreifen um die Linie D herum. Dieses Band, dessen Breite mit der Konzentration der Lösung wächst, kann man noch sehr deutlich sehen, wenn die blauviolette Farbe fast verschwunden und in Blaugrün übergegangen ist.

Für das Zustandekommen dieser Farbenreaktion ist die Relation zwischen Salzsäure und Cholsäure von wesentlicher Bedeutung. Verwendet man eine Salzsäure von 25^o/_o, so gelingt die Reaktion bei Anwendung von z. B. 25 ccm dieser Säure und gegen 0,1 g Cholsäure sehr schön; nimmt man dagegen zu derselben Menge Cholsäure 25 ccm einer mehr konzentrierten Salzsäure, von 38^o/_o, so erhält man keine oder jedenfalls keine typische Reaktion. Die Farbe wird nur gelbgrün oder bläulich-grün mit rotem Farbton. Nimmt man dagegen eine größere Menge Cholsäure, z. B. 0,5 g, auf 25 ccm der konzentrierten Säure, so gelingt die Reaktion; die Farbe ist aber weniger blau und mehr rotviolett oder etwas mehr purpurähnlich. Verwendet man auf je 25 ccm der verdünnten Salzsäure (von 25^o/_o) eine kleine Menge Cholsäure, 0,020—0,015 g, so bleibt die Reaktion aus; die Farbe wird nur gelblich oder gelblich-grün. Mit einer Salzsäure von 17—15^o/_o, die ich allerdings nur ein paar Mal versucht habe, erhielt ich keine Reaktion, ich habe jedoch die Frage nach der besten Relation zwischen Cholsäure und Salzsäure nicht weiter verfolgt, da ich mit einer Salzsäure von 25^o/_o und gegen 0,1 g Cholsäure immer eine sehr schöne Reaktion erhielt.

Um den Verlauf der Reaktion unter solchen Verhältnissen zu zeigen, will ich hier ein Beispiel anführen.

0,087 g Cholsäure (krystallalkoholhaltig) wurden mit

25 ccm Salzsäure (25%) einige Male geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es löste sich nur ein Teil der Säure und nach 1 Stunde war die Farbe nur grünlich-gelb. Nach 5 Stunden war die Probe schwach blauviolett, etwas mißfarbig. Es wurde nun filtriert und das klare Filtrat hatte eine eigentümliche, grünliche aber gleichzeitig rotviolette Farbe. Nach 8 Stunden war die Probe trübe aber schön blauviolett. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert, und das klare Filtrat, welches eine prachtvoll blauviolette Farbe hatte, zeigte sehr schön das obenerwähnte Absorptionsband im Spektrum. Es trübte sich von neuem und nach insgesamt 48 Stunden wurde wiederum filtriert. Das klare Filtrat war fortwährend sehr schön blauviolett, jedoch mit einem Stich in Blaugrün. Nach insgesamt 3 Tagen neue Filtration. Das Filtrat grünblau, im durchfallenden Licht etwas rötlich. Nach 4 Tagen war das Filtrat mehr grünlich mit stärker rotem Farbenton; nach 5 Tagen grün mit noch sichtbarem Spektralband; nach 7 Tagen gelb.

Erwärmt man die Probe gelinde nach dem Eintragen der Cholsäure, so löst sich etwas mehr Cholsäure, die Reaktion tritt früher auf und kann ebenso schön wie bei Zimmertemperatur werden. Man kann aber auch bei etwas unvorsichtiger Arbeit ein weniger schönes Resultat erhalten, und überhaupt habe ich keine besonderen Vorteile von dem Erwärmen gesehen. Da die Reaktion bei Zimmertemperatur so leicht und gut gelingt, habe ich jedoch keine Ursache gehabt, die Wirkung des Erwärmens mehr eingehend zu prüfen.

Aus dem nun Mitgeteilten ist es nämlich ohne weiteres ersichtlich, daß die Reaktion keine empfindliche ist, welche ihre weitere Ausarbeitung als Reagenz auf Gallensäure wünschenswert machte. Hierzu kommt noch, daß sie nicht eine allgemeine Reaktion auf Gallensäure ist, indem nämlich nicht alle Cholalsäuren dieselbe geben. Gerade in diesem Verhalten liegt wohl auch das Wesentliche, welches dieser Reaktion ein gewisses Interesse verleiht.

Schon in dem vorigen Aufsätze habe ich erwähnt, daß außer der gewöhnlichen Cholsäure auch die α -Phocaecholsäure

der Wallroßgalle eine ähnliche Reaktion — und zwar fast noch schöner — gibt. Die α -Scymnolschwefelsäure (der Haifischgalle) und das entsprechende α -Scymnol geben ebenfalls diese Farbenreaktion. Dagegen gibt die β -Phocaecholalsäure dieselbe nicht und ebensowenig habe ich sie mit der Latschinoffschen Choleinsäure oder der Myliusschen Desoxycholsäure erhalten.

Von der Choleinsäure habe ich nur ein einziges Präparat, welches ich (in kleiner Menge) aus frischer Rindergalle erhalten hatte und welches sowohl die Krystallform wie den Schmelzpunkt ($186-187^{\circ}$ C.) der reinen Choleinsäure zeigte, untersucht. Diese Säure gab unter keinen Umständen die fragliche Reaktion. In derselben Weise verhielt sich die Desoxycholsäure, von der ich zwei verschiedene Präparate untersucht habe. Das eine hatte Herr Professor Pregl vor einigen Jahren mir freundlichst zugesandt, das andere hatte ich aus frischer Rindergalle, in welcher sie in viel größerer Menge als die Choleinsäure vorkam, selbst dargestellt. Beide Präparate waren aus Alkoholäther krystallisiert und hatten den von Pregl angegebenen Schmelzpunkt $153-155^{\circ}$ C. Das Verhalten anderer Cholalsäuren habe ich noch nicht untersucht; die bisherigen Beobachtungen zeigen aber, daß man je nach ihrem Verhalten zu verdünnter Salzsäure zwei Gruppen von Cholalsäuren unterscheiden kann.

Die Veränderung, welche die Cholsäure bei der nun beschriebenen Farbenreaktion unterliegt, habe ich noch nicht näher verfolgt. Wie oben erwähnt, trübt sich die filtrierte Lösung wiederholt, und es scheidet sich hierbei eine amorphe, flockige Fällung aus. Diese Fällung gibt fortwährend die Pettenkofersche Reaktion, aber nicht die Myliussche Jodcholsäureverbindung. Sie löst sich leicht in Wasser mit Hilfe von ein wenig Alkali oder Ammoniak und sie gibt ein Baryumsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich, viel schwerlöslicher als das der Cholsäure ist.
