universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1868

Galle und Gallenbestandtheile

urn:nbn:at:at-ubi:2-7906

Galle und Gallenbestandtheile.

Die Galle ist eine in der Leber bereitete, in der Gallenblase und den Gallengängen sich ansammelnde Flüssigkeit, welche sich später in dem oberen Theile des Darmes dem Speisebrei beimengt. Die Galle ist eine bei manchen Thieren rein grüne, bei anderen gelblichgrün oder dunkelgrün gefärbte, schleimige, fadenziehende, beim Umschütteln wie Seifenlösung schäumende Flüssigkeit von anhaltend bitterem, zuweilen hintennach süsslichem Geschmack und eigenthümlichem, zuweilen etwas aromatischem Geruch, von etwa 1,03 specif. Gewicht. Die Galle ist eine wässerige Lösung von organischen und unorganischen Bestandtheilen, welche eine in qualitativer und quantitativer Beziehung wechselnde Zusammensetzung zeigt nach der Thierclasse, nach Lebensalter und nach individuellen Umständen; sie hinterlässt bei 120° getrocknet gewöhnlich 10 bis 15 Proc. festen Rückstand, der in 100 Thln. zu 86 bis 92 Thln. aus organischen Substanzen besteht und 14 bis 8 Aschenbestandtheile enthält.

Die organischen Bestandtheile sind: Schleim, eigenthümliche Gallenfarbstoffe, sogenannte Gallensäuren: Glycocholsäure und Taurocholsäure, oder analoge Gallensäuren, wie Hyocholsäure u. a., dann Cholesterin, Glyceride, besonders Palmitin und Oleïn, und die freien Fettsäuren, eine eigenthümliche Base das Cholin (s. unter Gehirn), Fleischmilchsäure u. s. w. Die Gallensäuren und die Fettsäuren sind in der Galle an Alkali gebunden, häufig an Natron, zuweilen an Kali. Diese Basen bleiben beim Verbrennen der Galle zurück neben Chlornatrium und Chlorkalium, Phosphaten von Kalk, Magnesia und Natron, geringen Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure; zuweilen soll die Galle auch Spuren von Kupfer enthalten.

Das an die Säuren gebundene Alkali verwandelt sich beim Einäschern zunächst in kohlensaures Alkali, welches beim Glühen die neutralen Phosphate in basische Salze verwandelt; die in der Asche enthaltenen Phosphate zeigen daher gewöhnlich die Zusammensetzung $3MO.PO_5$.

Wird Galle bei 100° bis 120° eingetrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht, so bleibt Schleim ungelöst zurück; durch Einwirkung von Thierkohle werden die Gallenfarbstoffe entfernt; beim Eintrocknen des Filtrats bleibt gereinigte Galle meistens als ein gelblichweisses Pulver von intensiv bitterem, zuweilen hintennach süsslichem Geschmack zurück; es ist löslich in Wasser und giebt damit eine seifenartig

schäumende Flüssigkeit; es löst sich auch in Alkohol, aber nicht in Aether.

Wird die concentrirte alkoholische Lösung mit Aether versetzt, so scheiden sich die gallensauren Alkalien gewöhnlich als eine zuerst dickflüssige, zähe, allmählich krystallinisch werdende Masse (krystallisirte Galle) aus; die Krystallmasse ist bei den meisten Wirbelthieren gallensaures Alkali; bei der Ochsengalle, die am genauesten untersucht ist, bei der Galle der Menschen und vieler Thiere ein Gemenge von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natron, bei der Schweinsgalle von hyoglycolsaurem und hyotaurocholsaurem Salz; da die eine Reihe dieser Gallensäuren, die Glycocholsäure und analoge Gallensäuren schwefelfrei sind, die Taurocholsäure dagegen Schwefel (s. S. 468) enthält, und zwar nahe 6 Proc., so ergiebt sich aus der Menge Schwefel in der gereinigten Galle annähernd wenigstens das Verhältniss zwischen der schwefelhaltenden und der schwefelfreien Gallensäure; nach Untersuchungen von Strecker[1]) Bensch, Schlieper u. A. sind in 100 Thln. der gereinigten Galle verschiedener Thiere an Schwefel enthalten: vom Hornfisch (*Bellone vulgaris*) 6,2 Thle., von der Schlange 6,2, vom Hund 6,0, vom Fuchs 5,5, von Fischen 5,5, vom Schaf 5,5, vom Wolf 5,0, vom Huhn 5,0, vom Kalb 4,9, vom Ochsen 2,0. Danach enthält die Galle von Fisch, Schlange und Hund nur oder fast nur Taurocholsäure; die anderen Gallen enthalten etwa 0,8 bis 0,9 Taurocholsäure; die Ochsengalle enthält nahe gleiche Theile Glycocholsäure und Taurocholsäure. Wesentlich verschieden zeigt sich die Schweinsgalle, welche 0,3 bis 0,4 Procent Schwefel enthält, also eine verhältnissmässig geringe Menge der schwefelhaltenden Gallensäuren.

Die Galle ist durch die Farbenveränderung, welche sich durch Salpetersäure, sowie durch Schwefelsäurehydrat bei Gegenwart von Zucker zeigt, leicht erkennbar. Um auf Gallenbestandtheile zu prüfen, versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit etwa $^2/_3$ Vol. Schwefelsäurehydrat, wobei die Temperatur jedenfalls nicht über 60^0 steigen darf, und setzt dann einige Tropfen Zuckerlösung hinzu; beim Schütteln zeigt sich die violettrothe Farbe, bei zu starker Erwärmung der Flüssigkeit verschwindet die Färbung (Pettenkofer's Probe).

Glycocholsäure.

Cholsäure von Gmelin und Strecker. Eine stickstoffhaltende Säure, welche meistens an Natron zuweilen an Kali oder Ammoniak gebunden, sich in der Galle verschiedener Thiere, besonders in der Ochsengalle findet. Die Glycocholsäure hat die Formel $C_{52}H_{43}NO_{12}$; sie ist eine der Hippursäure analoge Verbindung von Glycocoll und Cholalsäure.

---

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 205. Bensch: Ebendas. Bd. 65, S. 215. Schlieper: Ebendas. Bd. 60, S. 109. Otto: Ebendas. Bd. 145, S. 355.

Die Glycocholsäure bildet farblose, haarfeine Nadeln, die, zuerst sehr voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und eine papierartige, seidenglänzende, süsslich schmeckende Masse bilden; sie löst sich erst in 300 Thln. kaltem oder 120 Thln. siedendem Wasser: sie ist leicht in Weingeist, aber wenig in Aether löslich; in weingeistiger Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen für die Linie $D = + 33^0$ (Hoppe). Wird die weingeistige Lösung der Cholsäure mit Wasser versetzt, so scheidet sich beim längeren Stehen die Säure wieder krystallisirt ab. Die Krystalle lösen sich auch leicht in Essigsäure.

Zur Darstellung von Glycocholsäure wird im Wasserbad abgedampfte und bei etwa 120° getrocknete Ochsengalle mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei Schleim, etwas Farbstoff und verschiedene Salze ungelöst bleiben; die Lösung wird nach dem Digeriren mit Thierkohle abfiltrirt und mit wenig Aether versetzt, wobei zuerst Unreinigkeiten sich als pflasterartige Masse abscheiden; die abgegossene Flüssigkeit giebt auf Zusatz von mehr Aether einen Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird; die Krystallmasse, cholsaures und choleïnsaures Alkali, wird in Wasser gelöst mit Schwefelsäure zersetzt; beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich krystallinische Cholsäure aus (Choleïnsäure bleibt in der Lösung), die mit Wasser abgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Glycocholsäure kann auch aus der Gallenlösung durch Bleizucker gefällt werden; der flockige Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Wasser in Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Cholsäure ab.

Die Glycocholsäure schmilzt über 100°, unter Verlust von Wasser entsteht hier zuerst Cholonsäure (s. S. 462); bei stärkerem Erhitzen wird die Säure weiter zersetzt, die Masse färbt sich braun und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch.

Concentrirte oder mit wenig Wasser versetzte Schwefelsäure, sowie rauchende Salzsäure lösen Cholsäure ohne Färbung, beim Erwärmen scheidet sich amorphe Cholonsäure aus. Beim Kochen der Lösung von Cholsäure in Schwefelsäure und wenig Wasser an der Luft färbt sich die Lösung grün, violett oder braun.

Wird die mit Schwefelsäurehydrat erwärmte Cholsäure mit Wasser zersetzt und die abgeschiedene harzartige Masse in einer Porzellanschale an der Luft erwärmt, so färbt sie sich bald; sie bildet dann mit Alkohol eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen in einer Schale unter Umschwenken eine tiefindigblaue Färbung zeigt (Reaction der Gallensäuren [1]).

Wenn die Lösung der Cholsäure in Alkohol oder in wässerigem Alkali mit etwas Zuckerlösung versetzt und dann Schwefelsäurehydrat

---

[1]) Frerichs und Städeler: Jahresber. 1856, S. 710. Vgl. Neukomm: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 30.

zugemischt wird, so entsteht beim gelinden Erwärmen eine rothe, bei Wasserzusatz verschwindende Färbung (Pettenkofer's Gallenprobe).

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt Glycocholsäure in Glycocoll und Dyslysin; wahrscheinlich entsteht aber zuerst Choloïdinsäure ($C_{48}H_{38}O_8$), welche unter Abgabe von Wasser dann erst in Dyslysin ($C_{48}H_{36}O_6$) übergeht,

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 2\,HO$$

Beim Kochen mit wässerigem Alkali giebt Cholsäure Glycocoll und Cholalsäure:

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} + 2\,HO = C_4H_5NO_4 + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}}$$

Eine wässerige Lösung von Cholsäure geht bei Gegenwart von Blut, Schleim oder anderen Fermenten langsam in Fäulniss über, wobei sich Cholalsäure bildet; die Fäulniss tritt aber hier langsamer als bei der Taurocholsäure ein.

Wird die aus der weingeistigen Lösung durch Wasser oder die aus den alkalischen Lösungen durch Säure abgeschiedene Cholsäure mit Wasser gekocht, so bleibt Cholsäure in unlöslicher Modification oder Paracholsäure in perlmutterglänzenden Schüppchen zurück, welche sich durch Auflösen in Weingeist oder in alkalischen Flüssigkeiten wieder in gewöhnliche Cholsäure verwandelt.

Die Glycocholsäure reagirt sauer; sie bildet mit den Basen neutral reagirende Salze, $MO.C_{52}H_{42}NO_{11}$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalien oder ihren Salzen; die wässerigen Lösungen der Alkalisalze schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser; sie krystallisiren schwierig beim Eindampfen, leichter bei Zusatz von Aether. Die Salze der schweren Metalloxyde sind in Wasser meist unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung erhalten; sie sind zum Theil in Alkohol löslich.

Glycocholsaures Natron, $NaO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, ist ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle. Es wird erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und Auflösen des trocknen Salzes in Weingeist; auf Zusatz von Aether scheidet es sich krystallinisch ab. Die Krystalle sind nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei; das Salz löst sich leicht in Wasser; auf Zusatz von concentrirten Lösungen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron scheidet es sich als amorphes Harz ab; es löst sich in 27 Thln. absolutem Alkohol bei 15°; beim Verdampfen bleibt es meistens amorph zurück; in Aether ist es nicht löslich. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, aber nur bei Gegenwart von Wasser scheidet es sich krystallinisch ab. In wässeriger Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen = + 24°,8, in alkoholischer Lösung = + 31°,5.

Das Kalisalz gleicht dem Natronsalz.

Neutrales Ammoniumsalz wird durch Einleiten von Ammoniakgas in die weingeistige Lösung von Cholsäure erhalten, auf Zusatz von Aether scheidet es sich krystallisirt ab. Beim Trocknen im Vacuum oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung bildet sich saures Ammoniumsalz.

Glycocholsaurer Baryt, $BaO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser erhalten; nach Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Abdampfen des Filtrats bleibt es als amorphe weisse Masse; es löst sich in 6 Thln. Wasser von 15°, weniger leicht in Alkohol.

Die Salze von Strontian, Kalk und Magnesia sind auch in Wasser löslich.

Glycocholsaures Bleioxyd, $PbO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, wird durch Fällen des Natronsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten. Es ist ein flockiger, weisser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Glycocholsaures Silberoxyd wird durch Fällen der verdünnten wässerigen Lösung des Natronsalzes als gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich beim Kochen mit hinreichendem Wasser löst; nach Zusatz von Aether scheidet sich das Silbersalz krystallisirt ab.

Cholonsäure.

Glycocholonsäure. Erstes Product der Einwirkung von Säuren auf Glycocholsäure, welches sich durch Austreten der Elemente des Wassers bildet. Zusammensetzung: $C_{52}H_{41}NO_{10}$.

Diese Säure ist im icterischen Harn (Hoppe[2]) und in einem Ochsengallenstein (Thudichum) gefunden. Sie bildet sich beim Erhitzen der Cholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure; sie scheidet sich hier in Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarren. Aus dem Barytsalz wird die reine Säure abgeschieden, und als amorphes Harz oder in durchscheinenden, stark glänzenden Nadeln erhalten. Sie löst sich auch nicht in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Säure zerfällt die Cholonsäure in Glycocoll und Choloïdinsäure oder Dyslysin. Sie löst sich in wässerigen und weingeistigen Alkalien; die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch Salmiak, Glaubersalz oder kohlensaures Kali abgeschieden. Die Erdalkalisalze sind in Wasser oder Aether unlöslich, in viel Weingeist löslich.

---

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 1; Bd. 70, S. 149; Bd. 123, S. 353. Mulder: Jahresber. 1848, S. 896. Hoppe: Journ. für prakt. Chem. Bd. 89, S. 257. — [2]) Hoppe: Chem. Centralbl. 1862, S. 275. Thudichum: Ebendas. 1862, S. 846.

Cholonsaures Natron, $NaO.C_{52}H_{40}NO_9$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung beim Verdunsten oder auf Zusatz von Aether; es ist in Wasser leicht löslich.

Seine wässerige Lösung wird durch Baryt- und Kalksalze gefällt.

Choloïdinsäure.

Zersetzungsproduct der Glycocholsäure, welches sich durch Spaltung derselben neben Glycocoll bildet (s. S. 461). Zusammensetzung: $C_{48}H_{38}O_8$. Nach Hoppe-Seyler ist Choloïdinsäure ein Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin und Cholonsäure. Sie bildet sich beim Faulen von Galle oder beim Kochen derselben mit stärkeren Säuren, sowie aus Cholalsäure beim Erhitzen auf nahe 200° oder beim kürzeren Kochen mit starken Säuren.

Choloïdinsäure ist eine weissliche, amorphe, harzartige, geruchlose, zerreibliche Masse, welche sehr bitter schmeckt; sie ist in Wasser unlöslich, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure verwandelt sie sich durch Austreten von Wasser in Dyslysin; Salpetersäure wirkt sehr stark auf Choloïdinsäure ein, beim Erhitzen damit bilden sich flüchtige Fettsäuren, Essigsäure, Valeriansäure u. a. m., und ein schweres Oel, welches Nitrocholsäure und Cholacrol (s. unten Cholalsäure) enthält, neben den nicht flüchtigen Producten Cholesterinsäure (s. S. 467), Oxalsäure u. a.

Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich Dyslysin und eine flüchtige Säure, Collinsäure (s. S. 453), deren Silbersalz $= AgO.C_{12}H_3O_3$ ist [1]).

Choloïdinsäure ist eine schwache Säure. Die bei 120° getrockneten Salze entsprechen der Formel $MO.C_{48}H_{39}O_9$; sie zeigen also die Zusammensetzung der cholalsauren Salze; es ist nicht untersucht, ob sie ohne Zersetzung noch weiter Wasser abgeben, sie schmecken bitter, die Alkalisalze sind in Wasser und Weingeist löslich, die Erdalkalisalze unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch überschüssiges kohlensaures und reines Alkali, durch Salmiak und andere Salze gefällt. Kohlensäure zersetzt die Salze in der Kälte unter Ausscheidung der Choloïdinsäure; beim Kochen zersetzt die Säure das kohlensaure Alkali.

Choloïdinsaurer Baryt, $BaO.C_{48}H_{39}O_9$ (bei 120° getrocknet) ein amorphes, in heissem Alkohol lösliches Salz.

Choloïdinsaures Bleioxyd, $2(PbO.C_{48}H_{39}O_9) + PbO$ (bei 120° getrocknet), ein weisser, amorpher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Dyslysin.

Zersetzungsproduct der Gallensäure, $C_{48}H_{36}O_6$; es entsteht aus Cholsäure und Choleïnsäure, aus Cholalsäure oder Choloïdinsäure durch Er-

[1]) Fröhde: Krit. Zeitschr. Bd. 7, S. 469.

hitzen für sich auf 200°, oder beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Ein farbloser oder gelblicher amorpher Körper, der in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether löslich ist. — Um Dyslysin darzustellen, wird am einfachsten gereinigte Galle längere Zeit über 200° erhitzt oder mit starker Salzsäure gekocht; die so erhaltene harzige Masse wird mit Weingeist ausgezogen und der Rückstand mit Aether digerirt; durch Abdampfen der ätherischen Lösung oder Fällen mit Alkohol wird Dyslysin erhalten. Es ist in Säuren und wässeriger Kalilauge nicht löslich; beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung geht es durch Aufnahme von Wasser in Cholalsäure über.

Cholalsäure.

Cholsäure von Demarçay. Die durch Spaltung der Glycocholsäure wie der Taurocholsäure, im erstern Fall neben Glycocoll, im andern neben Taurin entstehende Säure. Zusammensetzung: $C_{48}H_{40}O_{10}$. Sie wird aus Cholsäure und Choleïnsäure durch Fäulniss oder durch Kochen mit Alkalien erhalten.

Die bitter und etwas süsslich schmeckende Cholalsäure krystallisirt in wasserhaltenden, farblosen, meistens glasglänzenden, zerbrechlichen Octaëdern oder Tetraëdern des quadratischen Systems, von der Zusammensetzung $C_{48}H_{40}O_{10} + 5\,HO$; die Krystalle lösen sich wenig in Wasser (in 4000 Thln. kaltem und 750 Thln. siedendem Wasser, sie sind in 27 Thln. Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich. Das moleculare Drehungsvermögen dieser wasserhaltenden Säure ist $[\alpha] = + 31^0$ (Hoppe-Seyler). Bei 100° getrocknet verlieren die Krystalle alles Wasser.

Aus einer weingeistigen, mit Wasser oder Aether versetzten Lösung von Cholalsäure krystallisirt sie zuweilen in farblosen Nadeln oder rhombischen Tafeln, die weniger Krystallwasser enthalten als die quadratischen Krystalle; sie sind $C_{48}H_{40}O_{10} + 2\,HO$. Diese Krystalle verlieren erst bei 140° alles Krystallwasser.

Die durch Zersetzung von Glycocholsäure dargestellte Cholalsäure krystallisirt zuweilen in harten, nicht verwitternden, 4- oder 6seitigen Prismen von wasserfreier Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$, welche sich schwer in Alkohol löst und aus dieser Lösung wieder in wasserfreien Krystallen sich abscheidet (Hoppe).

Aus Lösungen von cholalsaurem Salz scheidet sich auf Zusatz starker Säuren amorphe Cholalsäure als zäher Niederschlag ab, der sich wenig in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol löst; aus den Lösungen scheidet sich die Säure wieder in wasserhaltenden Krystallen ab, aus der Lösung in Aether bilden sich Krystalle mit 2 At. Wasser, aus der alkoholischen Lösung octaëdrische oder tetraëdrische Krystalle,

$C_{48}H_{40}O_{10} + 5HO$; aus der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in wasserhaltenden sechsseitigen Säulen ab (Hoppe)[1]).

Cholalsäure wird am leichtesten aus Glycocholsäure rein dargestellt, wenn man diese durch 24stündiges Kochen mit heissgesättigtem Barytwasser zersetzt; die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse wird durch Abwaschen mit Wasser und Erhitzen mit Salzsäure zerlegt, es scheidet sich Cholalsäure ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Cholalsäure kann unmittelbar aus entfärbter Rindsgalle durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge erhalten werden, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Das beim Abdampfen sich abscheidende Kalisalz wird mit wässeriger Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abwaschen aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die wasserfreie Cholsäure schmilzt bei 195°, über 200° geht sie unter Wasserverlust in Choloïdinsäure und Dyslysin über; über 300° wird sie zersetzt. Durch Kochen mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure geht Cholalsäure beim Erhitzen für sich in Choloïdinsäure oder Dyslysin über. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure für sich oder nach Zusatz von etwas Zuckerlösung zeigen sich dieselben Farbenerscheinungen, wie sie bei der Glycocholsäure auftreten.

Salpetersäure wirkt stark auf Cholalsäure; beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bilden sich eine Reihe flüchtiger und nicht flüchtiger Producte. Als flüchtige Producte wird eine wässerige Flüssigkeit und in geringer Menge ein schweres Oel erhalten; die erstere enthält Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure und Caprinsäure; das Oel enthält Nitrocholalsäure und Cholacrol (s. S. 466). Die nicht flüchtigen Producte sind hauptsächlich Choloïdansäure, welche sich krystallinisch auf der Oberfläche abscheidet, und Cholesterinsäure (s. S. 467) neben Oxalsäure, welche in der sauren Flüssigkeit gelöst sind.

Die Cholalsäure verbindet sich mit den Basen und zerlegt die kohlensauren Salze; ihre Salze haben die Zusammensetzung $MO.C_{48}H_{39}O_9$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist löslich, sie schmecken bitter und wenig süsslich; in Lösungen von Kochsalz, von kaustischem oder kohlensaurem Alkali sind sie unlöslich. Die Erdalkalisalze sind in Wasser schwer löslich, die übrigen Salze sind darin meist unlöslich; in Weingeist sind die Salze meist löslich, in Aether aber unlöslich. Säuren zersetzen sie, die Cholalsäure scheidet sich dabei häufig amorph ab, wird aber allmählich krystallinisch.

Cholalsaures Kali, $KO.C_{48}H_{39}O_9$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallinisch abgeschieden; sein moleculares Drehungsvermögen in weingeistiger Lösung ist für die Linie $D = +30^0,8$. Es löst sich in Wasser und Weingeist und reagirt alkalisch.

---

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1864, S. 132

Das Natronsalz, $NaO.C_{48}H_{39}O_9$, verhält sich wie das Kalisalz; sein moleculares Rotationsvermögen ist für das Salz in weingeistiger Lösung $[\alpha]\ D = +\ 31^0,4$.

Cholalsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Sättigen von weingeistiger Cholalsäurelösung mit Ammoniakgas und scheidet sich auf Zusatz von Wasser krystallinisch ab.

Cholalsaurer Baryt, $BaO\ .\ C_{48}H_{39}O_9$. Durch Sättigen der Säure mit Barytwasser dargestellt, bildet beim Abdampfen seideglänzende Krystallkrusten, die sich in 30 Thln. kaltem oder 23 Thln. kochendem Wasser, leichter in Weingeist lösen.

Cholalsaurer Kalk, $CaO.C_{48}H_{39}O_9$. Der durch Fällen von cholalsaurem Kali mit Chlorcalcium erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Das Salz ist wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich.

Cholalsaures Silberoxyd, $AgO.C_{48}H_{39}O_9$, wird durch Fällen mittelst Alkalisalz als weisse Gallerte erhalten, die aus der Lösung in kochendem Wasser sich krystallinisch abscheidet.

Cholalsaure Alkalien fällen die Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd und Bleioxyd; Magnesiasalz wird nicht gefällt.

Cholalsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{48}H_{39}O_9$, bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Cholalsäure; durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol wird die Verbindung in feinen seideglänzenden Krystallen erhalten. Die specifische Drehung für die Linie $D = +\ 32^0$.

Cholalsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.C_{48}H_{39}O_9$, wird schon durch schwaches Erwärmen von Jodmethyl mit cholalsaurem Silber erhalten. Der Cholal-Methyläther krystallisirt in farblosen harten Prismen, welche sich leicht in Alkohol oder Aether lösen, in Wasser nicht löslich sind und erst bei hoher Temperatur schmelzen. In alkoholischer Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen für die Linie $D = +\ 31,9^0$.

Verbindungen von Cholalsäure mit Glycerin bilden sich beim Erhitzen beider auf 200^0; wahrscheinlich entstehen Gemenge verschiedener Glyceride.

Die früher als Fellinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Chollansäure beschriebenen Gallensäuren sind, wie auch die Choloïdinsäure (s. S. 463), wohl nur unreine Cholalsäure (Hoppe-Seyler) [1]).

Nitracrol und Cholacrol.

Das beim Erhitzen von Cholalsäure oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure erhaltene flüchtige, schwere, betäubend riechende Oel, das

[1]) Chem. Centralbl. 1863, S. 757.

Nitracrol von Redtenbacher[1]), wird beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge theilweise gelöst, während ein schweres Oel, das Cholacrol, zurückbleibt.

Die alkalische Lösung giebt beim Abdampfen über Schwefelsäure glänzende, gelbe, dem Blutlaugensalz ähnliche Krystalle von nitrocholsaurem Kali, $KO.C_2HN_4O_9$ (?) nach Redtenbacher, nach Fröhde ist es vielleicht eine Nitroverbindung des Aldehyds der Collinsäure. Die Krystalle zerspringen schon beim Trocknen; bei 100° verpuffen sie, beim längeren Kochen mit Wasser geben sie salpetersaures Kali. Der Nitrokörper, dessen Zusammensetzung zweifelhaft ist, steht seinen Eigenschaften nach dem Trinitroform, $C_2HN_3O_{12}$, sehr nahe.

Das beim Waschen mit alkalihaltendem Wasser zurückbleibende Oel, Cholacrol von Redtenbacher, $C_{16}H_{10}N_4O_{26}$ nach ihm, ist ein blassgelbes Oel von stechendem, zugleich schwach zimmtartigem Geruch, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Zusammensetzung ist zweifelhaft; es ist die Möglichkeit hervorgehoben, dass dieser Körper Chlor enthält, von unreiner Salpetersäure oder von der mit Salzsäure gefällten Choloïdinsäure herrührend, und dem Chlorazolen (s. unter Eiweisskörper) entspricht.

Choloïdansäure[2]).

Nicht flüchtiges Zersetzungsproduct der Cholalsäure durch Salpetersäure. Zusammensetzung: $C_{32}H_{24}O_{14}$. Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Säure ist eine leichte, lockere, aus weissen langen Krystallnadeln bestehende Masse; sie ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich; bei 100° wird sie nicht verändert; bei höherer Temperatur schmilzt sie und zersetzt sich. Die Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, aber nicht krystallisirbar; die Salze der schweren Metalle werden durch Fällen erhalten; das Silbersalz soll $3AgO.C_{32}H_{21}O_{11}$ sein.

Cholesterinsäure.

Product der Einwirkung von heisser Salpetersäure auf Cholesterin, sowie auf Cholalsäure oder Choloïdinsäure. Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_{10}$. Die Cholesterinsäure wird durch längeres Kochen von Gallenfett oder von Cholalsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure erhalten; wenn die saure Flüssigkeit nach Entfernung der flüchtigen Producte mit Wasser verdünnt und das Filtrat mit salpetersaurem Silber gefällt wird, scheidet sich cholesterinsaures Silber ab. Oder die saure Flüssigkeit wird mit Weingeist versetzt und mit Chlorcalcium gefällt; der abgeschiedene

---

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 145. — [2]) Theyer und Schlosser: Ebendas. Bd. 50, S. 243.

cholesterinsaure Kalk wird in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt; durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird freie Cholesterinsäure in Lösung erhalten; beim Verdampfen der Lösung bleibt sie als gelbliche, gummiartige, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück. Durch Erhitzen wird die Säure zersetzt. Die cholesterinsauren Alkalien sind unkrystallisirbar, ihre Lösung wird durch viele Metallsalze gefällt.

Das Kalksalz, $2\,CaO.C_{16}H_8O_8$ (?) ist in kaltem Wasser löslich; beim Erhitzen oder bei Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz als rostbraune Gallerte ab.

Cholesterinsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{16}H_8O_8$, wird beim Fällen in gelblichen Flocken erhalten, die sich in kochendem Wasser bei Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak lösen und beim Erkalten dann sich in gelben Krystallkrusten abscheidet.

Taurocholsäure.

Choleïnsäure. Diese von Strecker aufgefundene Gallensäure findet sich an Natron gebunden in der Hundsgalle und der Schlangengalle (von *Python* und *Boa*); mit glycocholsaurem Salz gemengt in der Galle des Menschen, des Rindes, des Schafs, des Wolfs, der Fische (*Pleuronectes*, *Gadus*, *Esox* und *Perca*) und Vögel, und überhaupt der meisten Thiere; zuweilen gleichzeitig an Kali und Natron gebunden [1]). Zusammensetzung: $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$.

Die Taurocholsäure ist, wie die Glycocholsäure, eine gepaarte Cholalsäure, sie enthält statt Glycocoll einen schwefelhaltenden Körper, das Taurin.

Die Choleïnsäure ist bisher als weisses, amorphes, intensiv bitter schmeckendes, hygroskopisches Pulver erhalten; sie löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, in Aether ist sie unlöslich; das moleculare Rotationsvermögen ist $= + 25^0$.

Zur Darstellung der Taurocholsäure aus frischer Ochsengalle wird diese in Wasser gelöst, mit nicht überschüssigem Bleizucker gefällt zur Abscheidung der Glycocholsäure; aus dem Filtrat fällt Bleiessig auf Zusatz von Ammoniak die Taurocholsäure; das durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigte Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Aus eingedampfter Hundsgalle, welche nur taurocholsaures Alkali enthält, wird dieses durch kochenden absoluten Alkohol ausgezogen; auf Zusatz von Aether scheidet sich das Natronsalz aus; durch Fällen der

---

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 130; Bd. 67, S. 30; Bd. 70, S. 169; Bd. 123, S. 353. Schlossberger: Ebendas. Bd. 102, S. 91; Bd. 108, S. 66; Bd. 110, S. 244. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1864, S. 131. Cloëtta und Vulpian: N. Jahrb. d. Pharm. Bd. 7, S. 106. Parke: Krit. Zeitschr. Bd. 10, S. 55. Otto: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 145, S. 352.

wässerigen Lösung mit Bleiessig und Ammoniak, Zersetzen des in Wasser gelösten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrats wird die freie Säure erhalten. Nach Parke soll die Choleïnsäure aus der wässerigen syrupsdicken Lösung auf Zusatz von viel Aether sich in seideglänzenden Krystallnadeln abscheiden.

Die Taurocholsäure zersetzt sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung theilweise, so dass sie nachher nicht mehr vollständig löslich ist. Ozon oxydirt Taurocholsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali leicht, es bilden sich Kohlensäure und Schwefelsäure. Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Mineralsäure entsteht Taurin und Choloïdinsäure oder Dyslysin:

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Taurocholsäure}} = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 2\,HO.$$

Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure färbt sich die Choleïnsäure grün oder blau, bei Gegenwart von Zucker violett oder purpurroth, ähnlich wie Galle.

Beim Kochen mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° spaltet die Säure sich in Cholalsäure und Taurin:

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Taurocholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}}.$$

Taurocholsäure reagirt sauer, sie neutralisirt die Basen; die normalen Salze sind: $MO, C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen schmecken süsslich und bitter, sie schäumen wie Seifenwasser; überschüssiges reines oder kohlensaures Alkali fällt die Salze aus der wässerigen Lösung; die Salze lösen sich auch in Weingeist, aber nicht in Aether, welcher sie aus ihren Lösungen krystallinisch abscheidet. Die wässerigen Lösungen der Salze werden nicht durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt, auch nicht durch neutrales essigsaures Blei; durch beide Reactionen unterscheidet die Taurocholsäure sich von der Glycocholsäure; basisch-essigsaures Blei fällt die Salze besonders bei Zusatz von Ammoniak, überschüssiger Bleiessig löst den Niederschlag wieder. Salpetersaures Silber fällt die Salze nicht; beim Erhitzen wird Silber reducirt.

Die taurocholsauren Alkalien lösen Fette, Fettsäuren und Cholesterin.

Taurocholsaures Kali, $KO.C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, findet sich in der Fischgalle (von *Gadus*, *Morrhua* u. a.). Um es aus dieser rein zu erhalten, wird die eingetrocknete Galle in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung zuerst mit wenig Aether gemischt, um einige fremde Substanzen abzuscheiden, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit dann mit überschüssigem Aether versetzt; das hierbei abgeschiedene Salz wird in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Kalilauge versetzt, um Magnesia und Ammoniak abzuscheiden, und nach dem Behandeln mit Kohlensäure und Eindampfen in absolutem Alkohol gelöst; durch Verdunsten der Lösung

oder auf Zusatz von Aether scheidet sich das Salz in farblosen wawellitartigen Krystallen aus.

Taurocholsaures Natron, $NaO.C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle, findet sich rein in der Schlangengalle und besonders in der Hundsgalle, aus welcher letzteren es nach der bei dem Kalisalz angegebenen Weise leicht rein erhalten wird. Es gleicht dem Kalisalz. Die moleculare Rotation beträgt für die weingeistige Lösung für die Linie $D = + 31,9^0$.

Taurocholsaurer Baryt wird durch Sättigen von Barytwasser mit Taurocholsäure erhalten; aus der Lösung in Weingeist scheidet das Salz sich auf Zusatz von Aether als harzartige, bald krystallinisch werdende Masse ab.

Taurocholsaures Bleioxyd wird durch Fällen des Natronsalzes mit Bleiessig als flockiger, pflasterartig zusammenbackender Niederschlag erhalten.

Schleim, Blut und andere Fermente bewirken Fäulniss der Taurocholsäure, wobei sie sich spaltet unter Bildung von Cholalsäure und Taurin (s. unten Taurin), in analoger Weise, wie die Zersetzung bei der Glycocholsäure unter Bildung von Glycocoll stattfindet.

Taurin.

Isäthionamid. Gallenasparagin. Zersetzungsproduct der Taurocholsäure, von Gmelin (1826) zuerst aus der Galle dargestellt; es entsteht bei Zersetzung von schwefelhaltender Galle durch Säuren wie durch Fäulniss, daher findet es sich auch im Darminhalte und in den Excrementen der Thiere. Es ist ferner im Blut, in der Leber, der Milz und den Nieren mancher Thiere gefunden, im Lungengewebe der Ochsen, in einzelnen Mollusken, in der Schliessmuskel der Auster u. a. m. Redtenbacher [1]) zeigte zuerst, dass Taurin Schwefel enthalte und seine Formel $C_4H_7NS_2O_6$ sei, dass es daher isomer sei, aber nicht identisch mit doppelt-schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak. Strecker und später Kolbe zeigten, dass Taurin durch Abscheidung der Elemente des Wassers aus isäthionsaurem Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_4H_5S_2O_7$, erhalten werde, und das Amid der Isäthionsäure sei.

Taurin krystallisirt in grossen wasserhaltenden, monoklinometrischen Säulen; es wird leicht in zolllangen Krystallen erhalten. Es ist geruch- und geschmacklos, knirscht zwischen den Zähnen, löst sich schwierig in kaltem (in 15,5 Thln. bei 12°), leicht in heissem Wasser; die Lösung ist neutral; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

---

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 170. Gorup-Besanez: Ebendas. Bd. 59, S. 130. Strecker: Ebendas. Bd. 65, S. 132; Bd. 67, S. 34; Bd. 91, S. 101. Gibbs: Jahresber. 1858, S. 550. Cloëtta: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 289. Valenciennes und Fremy: Chem. Centralbl. 1856, S. 129. Kolbe: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 33.

Taurin wird aus solcher Galle dargestellt, welche Taurocholsäure enthält, so aus der Galle von Hunden, Schlangen, von Ochsen u. s. w.; die rohe Galle wird mit Salzsäure längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Dyslysin abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und mit Weingeist versetzt; hierbei scheidet sich Taurin ab, welches dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Man kann die Galle mit Wasser verdünnt auch faulen lassen, bis sie sauer reagirt; nach Zusatz von Essigsäure wird sie filtrirt und eingedampft; beim Ausziehen des Rückstands mit Alkohol bleibt Taurin zurück, welches aus Wasser umkrystallisirt wird. Bei zu weit gehender Fäulniss der Galle wird jedoch das Taurin selbst zersetzt (s. unten).

Taurin wird auch durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak ($C_4H_9NS_2O_8$) auf 210° erhalten, der Rückstand wird in Wasser gelöst, durch fractionirte Fällung mit Weingeist werden zuerst Unreinigkeiten, bei weiterem Zusatz von Alkohol wird Taurin gefällt.

Vortheilhafter, aber umständlicher ist die Darstellung von Taurin aus isäthionsaurem Kali, welches durch Erhitzen mit Phosphorperchlorid zuerst in Chloräthylschwefelsäurechlorid ($C_4H_4S_2O_4Cl_2$) verwandelt wird; durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren wird dieses Chlorid in Salzsäure und Sulfochloräthylsäure ($C_4H_5ClS_2O_6$) zerlegt; diese Säure giebt dann beim Erhitzen mit Ammoniak ein Gemenge von Salmiak und Taurin ($C_4H_7NS_2O_6$); durch Kochen mit Bleioxydhydrat wird der Salmiak unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt; nach Abscheidung des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff krystallisirt beim Abdampfen Taurin (Kolbe).

Dieser Körper wird durch Säuren nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure schwärzt ihn beim Erhitzen ohne Entwickelung schwefliger Säure. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird er nicht zersetzt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird Taurin unter Entwickelung von Stickstoff in Isäthionsäure umgesetzt. Beim Eindampfen mit concentrirter Kalilauge zerfällt es unter Entwickelung von Ammoniak; der Rückstand mit Säuren versetzt giebt nur schweflige Säure, es entwickelt sich weder Schwefelwasserstoff, noch scheidet sich Schwefel ab. Das mit Kalihydrat geschmolzene Taurin entwickelt auf Zusatz von Säuren aber Schwefelwasserstoff, während sich zugleich Schwefel abscheidet.

In Berührung mit faulenden Substanzen, so beim Faulen der Galle, zersetzt sich das Taurin in alkalischer Flüssigkeit unter Freiwerden von kohlensaurem Ammoniak und Bildung von schwefligsaurem Salz.

Taurin verbindet sich nicht mit Säuren; mit Basen bildet es lösliche Verbindungen, die noch nicht in fester Form dargestellt sind; die Lösungen in Kali oder Ammoniak werden durch absoluten Weingeist nicht gefällt; in Wasser gelöstes Taurin löst Bleioxydhydrat, Kohlensäure scheidet das Bleioxyd wieder vollständig ab.

Taurochenocholsäure.

Diese schwefelhaltende Säure [1]), $C_{58}H_{49}NS_2O_{12}$ nach Otto, die noch nicht krystallisirt dargestellt ist, bildet ein gelbliches amorphes in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, und findet sich mit Natron verbunden in der Gänsegalle; das Salz krystallisirt in rhombischen Tafeln, es ist zerfliesslich; bei 140° getrocknet ist es: $NaO.C_{58}H_{48}NS_2O_{11}$. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Chenocholalsäure, $C_{54}H_{44}O_8$, danach homolog der Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$. Die Chenocholalsäure ist gewöhnlich eine amorphe Masse, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und mit Schwefelsäure und Zucker die rothe Färbung der Gallensäure giebt. Das chenocholalsaure Kali ist in Wasser und Alkohol löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch überschüssige Kalilauge gefällt. Das Barytsalz, $BaO.C_{54}H_{43}O_7$, ist in absolutem Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

Die Gänsegalle enthält neben der Taurochenocholsäure noch zuweilen eine geringe Menge einer krystallisirbaren in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslichen Säure (Parataurochenocholsäure?).

Hyoglycocholsäure.

Hyocholsäure. Hyocholinsäure. Die der Glycocholsäure entsprechende Säure der Schweinegalle, von Gundelach und Strecker [2]) zuerst dargestellt. Zusammensetzung: $C_{54}H_{43}NO_{10}$. Eine weisse harzartige Säure, wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol; in kochendem Wasser wird sie weich und lässt sich in seideglänzende Fäden ziehen. Die Lösungen polarisiren rechts.

Um die Hyocholsäure darzustellen, wird die eingetrocknete Schweinegalle mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat nach dem Entfärben mit Thierkohle in wässeriger Lösung durch Zusatz von Glaubersalz gefällt; das ausgeschiedene hyocholsaure Natron wird mit Glaubersalzlösung ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Hyocholsäure als harzartige Masse ausscheidet.

Die Säure verhält sich ganz ähnlich wie Glycocholsäure; sie giebt mit Säuren gekocht Glycocoll und verschiedene Körper. Zuerst scheidet sich eine der Choloïdinsäure ähnliche, harzartige Säure ab, bei längerem Kochen entsteht ein dem Dyslysin homologer Körper $C_{50}H_{36}O_6$, der in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich ist.

Beim Kochen mit Salpetersäure giebt Hyocholsäure zum Theil die gleichen Producte wie die Cholsäure der Ochsengalle: Nitrocholsäure,

---

[1]) Marsson: Archiv d. Pharm. Bd. 58, S. 138. Heintz und Wislizenus: Journ. für prakt. Chem. Bd. 78, S. 190. R. Otto: Chem. Zeitschr. 1868. S. 633. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 205.

Cholacrol, Cholesterinsäure und Oxalsäure neben fetten Säuren. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die Färbung der Gallensäure. Beim Kochen mit Alkalien bildet sich neben Glycocoll die Hyocholalsäure (s. unten).

Die Hyocholsäure reagirt in Lösung sauer, ihre Salze haben die Formel $MO . C_{54}H_{43}NO_{10}$; die Alkalisalze sind in Aether unlöslich, in Wasser oder Weingeist löslich; sie werden aus diesen Lösungen durch überschüssiges reines oder kohlensaures Alkali, sowie durch schwefelsaures Alkali oder Chlormetall abgeschieden. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch die Salze der Erdalkalien und der meisten schweren Metalle gefällt.

Das Natronsalz, $NaO . C_{54}H_{43}NO_{10}$, wird aus der Schweinegalle durch Glaubersalzlösung gefällt; aus der Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich auf Zusatz von Aether amorph ab; getrocknet ist es ein weisses Pulver.

Das Silbersalz, $AgO . C_{54}H_{43}NO_{10}$, ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der in kaltem Wasser sich sehr wenig, in kochendem Wasser etwas leichter löst.

Die durch Kochen von Glycohyocholsäure mit Kali oder Baryt erhaltene Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$, krystallisirt schwierig in kleinen Warzen, sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die hyocholalsauren Alkalien sind in Wasser löslich und werden durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Das Barytsalz, $BaO . C_{50}H_{40}O_8$, verliert erst bei 180° noch 1 Aeq. Wasser und ist dann $BaO . C_{50}H_{39}O_7$. Die meisten Metallsalze sind unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung erhalten.

Hyotaurocholsäure.

Hyocholeïnsäure. Diese Säure findet sich nur in geringer Menge in der Schweinegalle, welche nur 0,3 bis 0,4 Proc. Schwefel enthält, wonach in derselben auf 20 Aeq. Glycohyocholsäure etwa 1 Aeq. Taurohyocholsäure enthalten sein muss.

Die Hyotaurocholsäure ist daher noch nicht genau untersucht. Ihre Formel ist wahrscheinlich $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$. Sie wird aus der alkoholischen Lösung der Schweinegalle durch Zusatz von Aether als Natronsalz gefällt. Beim Kochen mit Alkalien giebt sie Taurin und Hyocholalsäure.

Guanogallensäure[1]),

eine im Peruguano, vielleicht auch im Taubenkoth enthaltene schwefelfreie, wahrscheinlich auch stickstofffreie Gallensäure, welche aus dem Guano durch kaltes Wasser ausgezogen wird, und aus der beim Ein-

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1863, S. 755.

dampfen von oxalsaurem Ammoniak abgegossenen Mutterlauge durch Salzsäure gefällt wird. Sie ist unlöslich in Wasser, optisch indifferent, bildet mit Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, die nicht krystallisirt erhalten sind. Die Säure löst sich in Schwefelsäure zu einer grün fluorescirenden Flüssigkeit; mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die Reaction der Gallensäuren.

Cholesterin.

Cholestearin (von χολη, die Galle) [1]), Gallenfett. Ein nie fehlender Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen und der in den Gallengängen und der Gallenblase sich zuweilen absetzenden festen Massen der Gallensteine. Zusammensetzung: $C_{52}H_{44}O_2$.

Cholesterin ward zuerst von Conradi (1775) und von Gren (1788) als Bestandtheil der Gallensteine erkannt; man fand später, dass es im thierischen Körper sehr verbreitet ist, so im Blutkuchen und Blutserum, im Gehirn, Rückenmark und Nerven, im Eigelb (0,4 Proc.), in Karpfeneiern und Karpfenmilch (0,2 Proc.), im Dorschfischleberthran, auch im Bibergeil, im Meconium und in den Darmexcrementen von Vögeln und Säugethieren, auch im Peruguano; man hat es ferner im Eiter, in Krebsgeschwülsten, in manchen Tuberkeln und in anderen pathologischen Producten gefunden. Bis vor Kurzem nahm man an, dass Cholesterin nur im Thierreich sich finde; nach neueren Untersuchungen findet es sich aber auch sogar sehr verbreitet im Pflanzenreich; es findet sich in reifen und unreifen Erbsen, im Fett des Mais, des Weizenklebers und des Roggenklebers und in verschiedenen fetten Oelen, so im Olivenöl, endlich auch in der Weinhefe.

Sein allgemeines Vorkommen im Samen und Blüthen, überhaupt in jungen Pflanzensprossen und in vielen der wichtigsten Organe lässt vermuthen, dass das Cholesterin an den Lebensprocessen in den Zellen der Thiere und Pflanzen betheiligt ist.

Das Cholesterin ist von Chevreul, Redtenbacher u. A. untersucht, sein Vorkommen im Pflanzenreich ist namentlich von Ritthausen, Beneke und Hoppe-Seyler nachgewiesen. Nach Fröhde ist auch das Carotin von Husemann aus den gelben Rüben dargestellt, unreines Cholesterin (s. S. 218).

Das wasserfreie Cholesterin krystallisirt in dünnen, perlmutterglän-

---

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 145. Zwenger: Ebendas. Bd. 66, S. 5; Bd. 69, S. 347. Heintz: Ebendas. Bd. 76, S. 366. Berthelot: Ebendas. Bd. 112, S. 356. Hoppe: Chem. Centralbl. 1859, S. 65; Jahresber. 1866, S. 744; Med.-chem. Untersuchungen Bd. 1, S. 140 und 162. Beneke: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 249; Bd. 127, S. 105; Bd. 132, S. 249. Lindenmeyer: Chem. Centralbl. 1864, S. 412; Journ. für prakt. Chem. Bd. 90, S. 321. Ritthausen: Ebendas. Bd. 88, S. 145. Gobley: Jahresber. 1850, S. 558; 1851, S. 588 u. 598; 1861, S. 799.

zenden Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Täfelchen erscheinen; es ist farblos und geruchlos und fühlt sich fettig an, sein specifisches Gewicht = 1,04; es ist unlöslich in Wasser; es löst sich wenig in kaltem Weingeist, in etwa 9 Thln. siedendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, fast in jeder Menge in siedendem absolutem Alkohol und in Aether; es löst sich ziemlich leicht in Chloroform (in 6,6 Thln. bei 20°) oder Steinöl, und ist auch in fetten und in ätherischen Oelen löslich; obgleich in Wasser unlöslich, wird es doch von Seifenlösung und ebenso von Gallenlösung aufgenommen, letztere Thatsache erklärt das Vorkommen des Cholesterins in der Gallenflüssigkeit. In alkoholischer Lösung ist das moleculare Drehungsvermögen für gelbes Licht = — 34°, und diese Ablenkung verändert sich nicht durch Erhitzen oder Stehenlassen.

Aus wasserhaltendem Weingeist, reinem oder mit Aether gemengtem, krystallisirt wasserhaltendes Cholesterin, $C_{52}H_{44}O_2 + 2HO$, in grossen weissen, perlmutterglänzenden, klinorhombischen Blättchen, welche im Vacuum, sowie beim Erwärmen alles Wasser verlieren. Das wasserfreie Cholesterin schmilzt bei 145° (137° nach Beneke); bei höherer Temperatur sublimirt es; bei etwa 360° lässt es sich fast ganz unverändert überdestilliren.

Das Cholesterin wird am leichtesten aus menschlichen Gallensteinen dargestellt, die meistens hauptsächlich aus Cholesterin bestehen (in 100 Thln. 80 bis 90, selbst bis zu 97 Thln. Cholesterin). Die gepulverten Gallensteine werden zuerst mit Wasser ausgekocht, der Rückstand durch Sieden mit Alkohol oder mit Benzol gelöst; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden unter Zusatz von etwas Alkali, um Fettsäuren in Lösung zu erhalten, umkrystallisirt.

Aus Gehirncoagulum oder eingedampfter Galle wird Cholesterin durch Aether ausgezogen; der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand wird mit Alkohol unter Zusatz von Kali ausgekocht, wobei sich Cholesterin und fettsaures Kali lösen; beim Erkalten krystallisirt besonders das erstere, während fettsaure Kalisalze gelöst bleiben. Statt mit Weingeist und Kali kann das unreine Cholesterin mit Weingeist und Bleioxydhydrat behandelt werden; hierbei bleibt dann die an Blei gebundene Fettsäure hauptsächlich in dem unlöslichen Rückstande.

Aus Erbsen oder anderen Samen wird das Cholesterin durch Maceriren mit ätherhaltendem Weingeist gelöst; die Lösung wird abgedampft und mit Wasser und Aether behandelt, welcher letztere Cholesterin und Fette löst; das beim Abdampfen unrein zurückbleibende Gallenfett wird dann, wie oben angegeben, mit kalihaltendem Weingeist umkrystallisirt. Das Cholesterin wird auch aus dem weingeistigen Extract der Samen durch Digeriren mit Bleioxyd und Wasser, Ausziehen der unlöslichen Masse mit Weingeist und Umkrystallisiren erhalten (Beneke).

Cholesterin wird bei der trocknen Destillation zum Theil zersetzt, besonders wenn grössere Mengen langsam destillirt werden; die Zersetzungsproducte, die sich dem Destillat beimengen, sind ein bei etwa

140° siedender Kohlenwasserstoff, C_nH_n, und ein bei 240° destillirender Kohlenwasserstoff, $C_{28}H_{22}$ (? vielleicht $C_{52}H_{42}$), dem ein wenig sauerstoffhaltendes Oel beigemengt zu sein scheint. Wird das Cholesterin nicht so weit abdestillirt, bis der Rückstand stark verkohlt ist, so enthält der Retortenrückstand ein durch Aether ausziehbares braunes, sammtartiges Pulver, der empirischen Formel C_6H_2 entsprechend.

Chlor wirkt so energisch auf Cholesterin ein, dass die Masse sich zum Schmelzen erhitzt und gelb färbt; bei langsamer Einwirkung bilden sich verschiedene Chlorsubstitutionsproducte, $C_{52}H_{42}Cl_2O_2$, $C_{52}H_{38}Cl_6O_2$ und $C_{52}H_{37}Cl_7O_2$ oder $C_{52}H_{36}Cl_8O_2$; das letztere Product ist weiss, löst sich in siedendem Weingeist und schmilzt bei 60° ohne Zersetzung.

Trocknes Brom zersetzt Cholesterin und bildet ein gelbes Substitutionsproduct. Feuchtes Brom bildet ein farbloses, leicht schmelzbares Product, $C_{52}H_{41}Br_3O_2$ (?).

Phosphorperchlorid bringt eine lebhafte Einwirkung hervor, die braune Masse enthält Chlorcholesteryl, $C_{52}H_{48}Cl$.

Beim Erhitzen von Cholesterin mit Salpetersäure bilden sich flüchtige Säuren, darunter Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure u. a., während ein nicht flüchtiger Rückstand neben Harz Cholesterinsäure enthält; da sich dieselbe Säure durch Oxydation der Choloïdinsäure (s. S. 463) bildet, so lässt sich darnach auf einen näheren Zusammenhang zwischen dem Gallenfett und den Gallensäuren schliessen.

Reines Schwefelsäurehydrat zersetzt das Cholesterin leicht; es färbt sich zuerst gelb, wird aber bald schwarz und pechartig, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Wird Cholesterin mit Schwefelsäurehydrat, welches mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist, auf 60° bis 70° erwärmt, so scheiden sich aus der rothen Masse auf Zusatz von Wasser drei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{52}H_{42}$ ab, Cholesterilene von Zwenger; diese Körper unterscheiden sich wesentlich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und andere Eigenschaften von einander.

a-Cholesterilen bildet weisse Nadeln, ist schwer löslich in Aether, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 240° und färbt sich gelb. — b-Cholesterilen krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, die sich wenig leichter in Aether lösen als die vorhergehende Verbindung; es schmilzt bei 255°, ohne sich zu zersetzen. — c-Cholesterilen ist ein weisses amorphes Pulver, leicht in Aether löslich, bei 127° ohne Zersetzung schmelzbar.

Wird Cholesterin mit wasserhaltender Schwefelsäure (5 Vol. Säure, 1 bis 2,5 Vol. Wasser) erwärmt, so färbt es sich nach dem Wassergehalt der Säure carminroth, blau, violett oder braunroth; zugleich nimmt die Masse die Gestalt eines Fetttropfens an [1]), eine Reaction, welche mit Hülfe des Mikroskops selbst geringe Mengen von Cholesterin erkennen lässt.

---

[1]) Moleschott: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 113.

Phosphorsäurehydrat zerlegt Cholesterin in ähnlicher Weise wie Schwefelsäure; es bilden sich isomere Kohlenwasserstoffe $C_{52}H_{42}$, Cholesterone nach Zwenger; a-Cholesteron krystallisirt in rhombischen, farblosen, glänzenden Säulen, die sich leicht in Aether und ätherischen Oelen lösen, bei 68° schmelzen und bei höherer Temperatur fast unverändert überdestilliren. b-Cholesterilon krystallisirt in feinen weissen, seideglänzenden Krystallnadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Aether lösen; aus der heiss gesättigten ätherischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als gallertartige voluminöse Masse ab; es schmilzt bei 155° und destillirt bei höherer Temperatur, wird dabei aber grösstentheils zersetzt.

Durch Erhitzen mit wässeriger oder weingeistiger Kalilauge wird Cholesterin nicht verseift; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt; beim Erhitzen mit Kali und Kalk auf 250° bildet sich Wasserstoffgas und eine nicht krystallisirbare fette in Alkohol kaum lösliche Substanz.

Cholesterin verbindet sich mit einigen Säuren; es löst sich beim Erhitzen in Essigsäurehydrat, beim Erkalten scheidet sich eine Verbindung von Essigsäurehydrat und Cholesterin, $C_{52}H_{44}O_2 . C_4H_4O_4$, in dünnen Krystallnadeln ab, welche bei 110° schmelzen, bei 120° aber schon alle Essigsäure verlieren.

Aehnliche Verbindungen bilden sich vielleicht beim Lösen von Cholesterin in Buttersäurehydrat oder Valeriansäurehydrat. Diese Verbindungen bilden sich unmittelbar aus den Bestandtheilen ohne Ausscheiden von Wasser. Cholesterin geht aber auch innigere Verbindungen mit Säuren ein, wobei dann aus dem Cholesterin wie aus den Säurehydraten Wasser austritt. Das Cholesterin verhält sich hier also wie ein einatomiger Alkohol; es bildet beim Erhitzen mit Säurehydraten die neutralen, den Aethern entsprechenden Verbindungen. Diese Cholesterinäther werden dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen der betreffenden Säuren mit Cholesterin in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 200°; aus dem erhaltenen Producte löst Alkohol zuerst das unverbundene Cholesterin, alkalihaltender Alkohol nimmt dann die freie Säure. Die so zurückbleibenden Cholesterinverbindungen sind fest, ihren äusseren Eigenschaften nach stehen sie zwischen Wachs und Harz; sie sind neutral, meistens schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol. Sie werden erst durch tagelanges Kochen mit Kali und Alkohol zersetzt.

Essigsäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_4H_3O_3$, in der angegebenen Weise dargestellt, ist in Alkohol löslich.

Buttersäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_8H_7O_3$. Neutrale farblose Krystalle, die sich kaum in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol, leicht in Aether lösen.

Stearinsäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_{36}H_{35}O_3$. Weisse glänzende Nadeln, die in Aether leicht, aber selbst in kochendem Weingeist schwierig löslich sind.

Benzoësäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O \cdot C_{14}H_5O_3$. Weisse glänzende Blättchen, die in kochendem Weingeist schwer, in Aether leicht löslich sind und bei nahe 130° schmelzen.

Chlorwasserstoff-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}Cl$, bildet sich beim Erhitzen von Cholesterin mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, sowie durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cholesterin (s. S. 476). Wird die auf die letzte Weise erhaltene Masse, nachdem sie krystallinisch erstarrt ist, abgegossen, mit Wasser abgewaschen und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die salzsaure Verbindung in langen Nadeln, die sich schwierig in Weingeist, leicht in Aether lösen; sie schmelzen bei nahe 100°, die geschmolzene Masse erscheint im auffallenden Licht violett, im durchfallenden gelbgrün.

Natron-Cholesterin, $NaO.C_{52}H_{40}O$, bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf in Steinöl gelöstes Cholesterin. Es krystallisirt aus Chloroform oder Steinöl in farblosen Nadeln; es schmilzt bei 150° und zersetzt sich bei 190°. Von Wasser und wässerigem Weingeist wird es rasch zersetzt.

Gallenfarbstoffe.

Die Galle der Thiere ist immer gefärbt, bald ist sie rein grün, so bei Vögeln, Fischen und Amphibien, bald gelb bis braun, so beim Schwein und Hund, oder grünbraun, wie bei der Ochsengalle; oft zeigen sich mannigfache Nüancirungen der Farbe. Der Gallenfarbstoff findet sich auch in den Gallensteinen, die oft sogar hauptsächlich aus Farbstoff an Basen gebunden bestehen; mehr oder weniger verändert finden diese Pigmente sich im Darminhalt und in den festen Excrementen wieder; bei kranken Individuen treten sie im Blut und in den serösen Flüssigkeiten auf, oder im Harn, im Speichel, im Schweiss; sie lagern sich zuweilen ab in den Flüssigkeiten des Zellgewebes, in der wässerigen Feuchtigkeit, dem Glaskörper und selbst in Knochen und Knorpeln.

Wie schon die Farbe der Galle zeigt, giebt es verschiedene Gallenfarbstoffe, die in verschiedener Weise gemengt und auch wohl bald mehr, bald weniger verändert auftreten. Aus gelöster Galle oder aus anderen diese Farbstoffe enthaltenden Flüssigkeiten, wie icterischem Harn u. a. lassen sich die Farbstoffe durch Thierkohle abscheiden. Durch die Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln kann man wohl die gelösten Farbstoffe in verschiedene Substanzen trennen, da es sich hier aber um stickstoffhaltende, leicht veränderliche Körper handelt, die in der Regel wenigstens nicht krystallisiren oder bestimmte Verbindungen eingehen, so hat man nirgends eine Garantie für Reinheit der Producte.

Es sind daher zuweilen verschiedene Körper mit gleichem Namen oder auch umgekehrt bezeichnet. Die chemische Natur der Gallenpigmente ist daher noch wenig bekannt, sowie die Zusammensetzung derselben auch nicht zweifellos ist. Die Gallenfarbstoffe sind vielleicht aus

den Blutfarbstoffen entstanden; sie verhalten sich zum Theil diesen sehr ähnlich; doch sind sie möglicherweise auch Umsetzungsproducte der Gallensäuren selbst.

Die Gallenfarbstoffe sind meistens dadurch ausgezeichnet, dass sie, mit Salpetersäure bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure behandelt, sich färben, gewöhnlich zuerst grün, dann blau, violett, roth und zuletzt gelb. Die Färbung wird auch erhalten durch Auflösen der Farbstoffe in verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, wobei sich dann die verschiedenen Farben gleichzeitig in den über einander liegenden Schichten bemerken lassen (Brücke).

Bilirubin.

Gallenroth. Cholephäin. Zusammensetzung: $C_{32}H_{18}N_2O_6$ nach Städeler; oder $C_{18}H_9NO_4$, nach Thudichum[1]). Dieser Farbstoff kommt in geringer Menge in der Galle von Menschen und von Fleischfressern vor; er findet sich reichlicher in manchen Gallensteinen, die zuweilen sogar hauptsächlich aus diesem Pigment, gebunden an Kalk, bestehen. Man stellt es am besten aus solchen Gallensteinen dar, indem man sie zuerst nach einander mit Aether, mit Wasser und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgekocht, um Cholesterin, Galle und einige fremde Substanzen zu entfernen. Der Rückstand wird zur Abscheidung von Kalk mit Salzsäure und das ungelöst gebliebene wiederholt mit Chloroform ausgezogen; beim Abdampfen der Lösung bleibt unreines Bilirubin zurück; durch nochmaliges Auflösen in wenig Chloroform und Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist scheidet sich Bilirubin als amorphes orangefarbenes Pulver ab; durch Auflösen in Chloroform und Verdunsten wird es als rothes, körnig-krystallinisches Pulver erhalten.

Bilirubin ist unlöslich in Wasser, in Aether löst sich nur eine Spur, wenig mehr in Alkohol; reichlicher löst es sich in Chloroform, in Schwefelkohlenstoff und Benzol; es löst sich auch in Terpentinöl und fetten Oelen. Die Lösung in Chloroform ist je nach der Concentration gelb bis bräunlichroth, letzteres bei einer siedend gesättigten Lösung. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit tief orangerother Farbe, durch Verdünnen werden die Lösungen gelb; die ammoniakalische Lösung ist selbst bei sehr grosser Verdünnung noch bemerkbar gelb gefärbt, in einer 2 Zoll dicken Schicht z. B. noch bei 1000000-facher Verdünnung. Die ammoniakalischen Lösungen werden am Licht bald heller. Die Lösung von Bilirubin in ganz verdünnter, nicht überschüssiger Natronlauge hat die gleiche Farbe wie die ammoniakalische Lösung; überschüssige Natronlauge fällt die Verbindung in bräunlichen Flocken.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 323. Vergl. Scherer: Ebend. Bd. 53, S. 377. Maly: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 104, S. 28. Thudichum: Ebend. Bd. 104, S. 198.

Das Bilirubin wird am Licht oder beim Kochen mit Wasser braun; in alkalischer Lösung oxydirt es sich an der Luft und geht in Biliverdin über; Bilirubin löst sich in wässerigen Alkalien; die Kaliverbindung ist in Chloroform und Aether unlöslich und in concentrirter Kalilauge wenig löslich, sie wird durch Säuren gefällt. Aus der Lösung von Bilirubin in wässerigem Ammoniak werden durch doppelte Zersetzung Baryt- Kalk- und Silbersalz u. a. m. erhalten; aus einer Lösung mit überschüssigem Ammoniak scheiden hierbei sich neutrale Verbindungen ab: $MO . C_{18}H_{19}NO_4 + HO$; aus einer mit Bilirubin gesättigten Lösung werden saure Verbindungen erhalten. Das neutrale Barytsalz $BaO . C_{18}H_9NO_4 + HO$ ist ein dunkelbraunes Pulver; das saure Salz: $2BaO . 3C_{18}H_9NO_4 + 2HO$ ist ein braunrothes Pulver. Das neutrale Kalksalz $CaO.C_{18}H_9NO_4 + HO$ ist roth; das saure Kalksalz $2CaO.3C_{18}H_9NO_4 + 2HO$ (nach Städeler: $CaO . C_{32}H_{17}N_2O_5$) ist ein rostfarbener Niederschlag, der nach dem Trocknen grünlichen Metallglanz zeigt und zerrieben ein dunkelbraunes Pulver giebt. Diese Verbindung ist ein Hauptbestandtheil vieler menschlichen Gallensteine; sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform, selbst in der Siedhitze so gut wie unlöslich. Salzsäure entzieht ihr den Kalk. Aus einer mit Bilirubin gesättigten ammoniakalischen Lösung fällt die Silberverbindung $AgO . C_{18}H_9NO_4 + HO$ in röthlichbraunen Flocken, welche auch beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nicht verändern.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter und nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure und Verdampfen ein basisches Silbersalz: $2AgO . C_{18}H_7NO_2$ ab. Ein analoges Bleisalz: $2PbO . C_{18}H_7NO_2$ wird durch Fällen der ammoniakalischen Bilirubinlösung mit Bleizucker erhalten.

Bilirubin löst sich wenig, aber ohne Zersetzung in Essigsäure; concentrirte Mineralsäuren zersetzen es dagegen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, diese geht aber allmählich in Violettgrün über; auf Zusatz von Wasser scheiden sich dunkelgrüne, in Weingeist mit violetter Farbe lösliche Flocken ab. Verdünnte Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf Bilirubin, die Lösung wird beim Aufkochen gelb; weniger verdünnte Salpetersäure bildet in der Kälte röthliche Harzflocken.

Wird die alkalische, mit Alkohol versetzte Lösung von Bilirubin mit käuflicher Salpetersäure, die etwas Untersalpetersäure enthält, gemischt, so geht die gelbe Farbe der Lösung zuerst in Grün, dann in Blau, Violett, Rubinroth und zuletzt in schmutzig Gelb über; diese Gallenpigmentreaction zeigt sich deutlich noch bei 20000facher Verdünnung. Die ammoniakalische Bilirubinlösung giebt mit Salpetersäure, welche etwas Untersalpetersäure enthält, versetzt, grüne, allmählich blau werdende Flocken. Wird die Lösung von Bilirubin in Chloroform mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so wird die Lösung bald violett und dann roth; auf Zusatz von Weingeist zu der violetten Lösung wird sie blau.

Beim Erhitzen von Bilirubin mit concentrirter Salzsäure bilden sich braune huminartige Körper. Natriumamalgam zersetzt das Bilirubin in ammoniakalischer Lösung, wobei die rothe Lösung hellgelb wird (Städeler).

Die als Biliphaeïn oder Gallenbraun, und als Cholepyrrhin bezeichneten Gallenfarbstoffe [1]) scheinen unreines Bilirubin zu sein. Nach Maly [2]) ist das von ihm dargestellte Cholepyrrhin, $C_{32}H_{18}N_2O_6$, ein Amid, welches in Chloroform gelöst, und mit Essigsäure erhitzt neben Ammoniaksalz Biliverdin giebt, das sich wie eine Säure verhält und in Ammoniakgas erhitzt wieder Cholepyrrhin (?) giebt.

Das Cholepyrrhin soll durch Einwirkung von salpetriger Säure eine stickstofffreie Säure, die Cholochromsäure, geben (Thudichum [3]).

Biliverdin.

Gallengrün, $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ nach Städeler; $C_{16}H_9NO_4$ nach Thudichum. Wenn eine Lösung von Bilirubin in Natronlauge mit Luft geschüttelt, oder auch bei Zutritt der Luft erhitzt wird, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Biliverdin in grünen Flocken ab, welche durch Auflösen in Weingeist von unverändertem Bilirubin getrennt werden. Beim Erhitzen von Bilirubin mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali bildet sich leicht Biliverdin; es lässt sich aber nicht leicht frei von Kupfer erhalten.

Das Biliverdin ist ein amorpher Körper, der feucht dunkelgrün, trocken vollkommen schwarz erscheint. Es löst sich in Weingeist mit schön grüner Farbe; in Wasser, Aether oder Chloroform ist es nicht löslich; aus der Lösung in Eisessig scheidet es sich beim Verdunsten in grünen rhombischen Blättchen ab. Die grüne alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich braun, und Salzsäure fällt dann Biliprasin (s. unten). Wird die alkoholische Lösung von Biliverdin mit etwas Salpetersäure versetzt, so wird die Flüssigkeit wie bei Bilirubin, zuerst blau, violett, roth und zuletzt gelb.

Biliverdin in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd behandelt wird zersetzt, das Filtrat ist nach Entfernung des Silbers hellgelb und enthält einen gelblichbraunen krystallinischen Körper, das Biliflavin. Ein ähnlicher Körper bildet sich beim Kochen der Lösung mit Bleihyperoxyd. Durch Kochen der alkoholischen Lösung von Biliverdin mit feuchtem Silberoxyd, oder der ammoniakalischen Lösung mit etwas Silbernitrat bildet sich ein in saurer Lösung purpurfarbiger Körper, das Bilipurpin.

Das Biliverdin bildet mit den Alkalien lösliche Verbindungen; die Barytverbindung $2\,BaO.3\,C_{16}H_9NO_4$, und die Kalkverbindung $4\,CaO.9\,C_{16}H_9NO_4$ sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

---

[1]) Heintz: Poggend. Annal. Bd. 84, S. 106. Brücke: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 23. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 127. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 103, S. 254. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 14, S. 114.

Die aus der alkoholischen Lösung von Biliverdin durch neutrales oder basisches Bleisalz, sowie durch die Acetate von Quecksilber oder Kupfer hervorgebrachten Niederschläge sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Das aus Bilirubin erhaltene Gallengrün ist bis jetzt in der Galle selbst nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Biliverdin von Heintz, aus Gallenbraun in alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft erhalten, verhält sich im Wesentlichen wie der vorstehend beschriebene Farbstoff.

Das von Berzelius[1]) aus der Galle in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Chlorbarium abgeschiedene Gallengrün ist durchaus verschieden, es löst sich in Aether mit rother Farbe, und ist nach ihm identisch mit dem Chlorophyll der Blätter; mit Salpetersäure zeigt es nicht die Reaction der Gallenpigmente.

Dem Gallengrün ähnlich verhält sich der aus verdünnter Galle durch Fällen mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure und Aether erhaltene Farbstoff, welcher durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt wird; er bildet ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen Lösungen bei durchfallendem Licht eine ins Rothe ziehende Farbe zeigen (Verdeil).

Ein dem Biliverdin ähnlicher Farbstoff ward aus dem Gallenstein eines Ochsen erhalten (Städeler[2]). Ein aus icterischem Harn mit Chlorbarium geschiedener grüner Farbstoff ist von Biliverdin verschieden, denn er löst sich auch in Aether (Scherer[3]).

Bilifuscin.

Gallenbraun. Zusammensetzung: $C_{32}H_{20}N_2O_8$ (Städeler). Es findet sich in kleiner Menge in menschlichen Gallensteinen. Es wird aus dem unreinen Bilirubin, wie es aus den mit Aether und Salzsäure behandelten Gallensteinen durch Chloroform aufgelöst ist, durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit Weingeist erhalten; nach dem Verdampfen der Lösung wird der Rückstand mit Aether und Chloroform von Fett befreit, in absolutem Alkohol gelöst und verdampft. Es ist eine schwarze, glänzende, spröde Masse oder ein dunkelbraunes Pulver; es ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform; es löst sich leicht in Alkohol und verdünnten Alkalien mit brauner Farbe; Säuren fällen es aus der letzteren Lösung. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium einen braunen Niederschlag. Die Lösung von Bilifuscin in Natronlauge zersetzt sich an der Luft ohne Aenderung der Farbe; wahrscheinlich bildet sich hierbei Biliprasin, später entstehen aber auch huminartige Körper.

---

[1]) Lehrbuch, 3te Aufl. 1840, Bd. 9, S. 281. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 349. — [3]) Ebendas. Bd. 53, S. 376.

Biliprasin.

Ein grüner Gallenfarbstoff, der in geringer Menge in den Gallensteinen, in der Ochsengalle, zuweilen auch im icterischen Harn enthalten ist. Zusammensetzung: $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$ (Städeler). Dieser Farbstoff wird aus den Gallensteinen, nachdem sie zuerst mit Aether, dann mit Salzsäure und Chloroform behandelt sind, durch Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen dieser Lösung als grünes Pulver erhalten. Es löst sich mit rein grüner Farbe in Weingeist; in Wasser, in Aether und Chloroform ist es unlöslich.

Salpetersäure giebt mit Biliprasin die früher erwähnte Pigmentreaction, nur erscheint das Blau weniger bemerkbar. In verdünnten Alkalien löst es sich mit brauner Farbe, durch Salzsäure wird es wieder grün. Die Lösung des Biliprasins in Natronlauge geht an der Luft in Bilihumin über.

Bilihumin.

Es findet sich verhältnissmässig reichlich in den Gallensteinen und zwar in dem Rückstand, welcher nach der Behandlung der Concretionen mit Aether, Wasser, verdünnter Säure, Chloroform und Weingeist zurückbleibt. Es ist aber hier noch gemengt mit fremden Substanzen, von denen es nicht vollständig hat gereinigt werden können. Beim Digeriren mit Ammoniak löst es sich nur zum Theil auf, indem ein schwarzes Pulver zurückbleibt; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure grünschwarze Flocken, welche nach dem Auskochen mit Alkohol ein schwarzes Pulver bilden, das sich in Ammoniak nur schwierig löst, und mit verdünnter Natronlauge eine tiefbraune Lösung giebt, welche mit Weingeist und rother Salpetersäure gemischt die Farbenreaction der Gallenpigmente zeigt. Das Bilihumin bildet sich als letztes Zersetzungsproduct bei andauernder Einwirkung von Luft auf die Lösung anderer Gallenfarbstoffe in verdünnter Natronlauge.

Bilifulvin

nennt Berzelius einen Farbstoff der Ochsengalle, welcher beim Ausziehen der getrockneten Galle mit absolutem Alkohol zurückbleibt; es soll durch Auflösen in heissem Alkohol von 0,833 specif. Gew. und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt werden. Es ist ein harzartiger, gelber, in Wasser löslicher, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslicher Körper, der noch Kalk und Natron enthält; aus der wässerigen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure Bilifulvinsäure als gelbes lockeres Pulver ab (Berzelius).

Ein auch Bilifulvin genannter, von dem vorigen verschiedener Farbstoff, der vielleicht mit dem Cholepyrrhin identisch ist, ist von Virchow[1]) in der Galle von Leichen theils in amorphen Körnern, theils in kleinen Krystallen gefunden. Durch Behandlung von Galle oder icterischem Harn mit Chloroform erhielt Valentin[2]) solchen Gallenfarbstoff in monoklinischen Krystallen; er nimmt diese Krystalle für identisch mit Hämatoidin.

Lithofellinsäure.

Bezoarsäure[3]). Die Lithofellinsäure bildet einen wesentlichen Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare, das sind Concretionen, welche sich bei verschiedenen Wiederkäuern in dem Pansen, in der Galle oder Darm finden. Die ächten orientalischen Bezoare sollen von *Capra aegagrus* und von *Antilopa Dorcas* stammen, erbsen- oder faustgrosse, runde oder ovale Stücke bilden und besonders aus Persien kommen. Die Bezoare sind im Orient als Amulet und als Gegengift sehr hoch geschätzt. Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoarsteine haben eine wachsglänzende Oberfläche, bräunlichgrüne Farbe und einen glänzenden, harzigen Bruch; sie bestehen meistens aus einzelnen übereinander gelagerten dünnen Schichten und lösen sich in kochendem Alkohol.

Die Lithofellinsäure hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{36}O_8$; sie steht zu den Gallensäuren in naher Beziehung.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in kleinen harten Prismen des rhombischen Systems; im Munde zeigt sie erst nach einiger Zeit bittern Geschmack, sie ist unlöslich in Wasser, löslich in 29 Thln. kaltem oder $6^1/_2$ Thln. siedendem Alkohol, in 444 Thln. kaltem und 47 Thln. siedendem Aether. Sie schmilzt bei 205° und erstarrt nicht zu stark erhitzt beim Erkalten krystallinisch; wenn sie nur einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt war, so erstarrt die Säure zu einem amorphen Glas, welches dann schon bei etwa 110° schmilzt; beim Uebergiessen mit Weingeist aber wieder krystallinisch wird.

Die Lithofellinsäure wird aus den Bezoaren durch Auflösen in verdünntem wässerigen Alkali und Fällen mit Salzsäure erhalten; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie gereinigt.

Ganz rein wird die Säure erhalten durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Barytsalz und Auflösen des Niederschlags in Wasser, wobei Unreinigkeiten zurückbleiben; wird das Filtrat mit Essigsäure gefällt, so scheidet sich amorphe Lithofellinsäure ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

---

[1]) Virchow: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 352. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 22. — [3]) Göbel: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 23. Will und Ettling: Ebendas. Bd. 39, S. 242. Wöhler: Ebendas. Bd. 41, S. 150. Malaguti und Sarzeau: Ebendas. Bd. 44, S. 289. Winckler: Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. 18. S. 376. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1863, S. 753.

Die Lithofellinsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft in weissen Dämpfen und unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs wie die Gallensäuren; bei der trocknen Destillation bildet sich die noch nicht näher untersuchte Pyrolithofellinsäure, $C_{40}H_{34}O_6$.

In Essigsäure und auch in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung; mit Schwefelsäure und Zucker erhitzt zeigt sie die violette Färbung der Gallensäuren; beim Kochen mit Salpetersäure soll eine Nitrosäure, Azolithofellinsäure, $C_{40}H_{28}(NO_4)_2O_{14}$, entstehen.

Beim längeren Kochen mit Salzsäure wird sie in eine braune, harzartige, in Alkohol leicht lösliche Masse verwandelt. Durch längeres Kochen mit starker Kalilauge wird sie nicht verändert.

Die Lithofellinsäure verbindet sich mit den Basen, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien; die Alkalisalze sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, aber unlöslich in Kalilauge oder Kochsalzlösung; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natronsalz.

Die lithofellinsauren Alkalien geben Niederschläge mit den Salzen von Blei und Silber, in concentrirter Lösung auch mit Barytsalzen. Das Barytsalz ist in viel Wasser löslich, es krystallisirt aus Weingeist; lithofellinsaures Bleioxyd oder Silberoxyd sind weisse Niederschläge, die beim Erhitzen in der Flüssigkeit weich und pflasterartig werden.

Ambra.

Graue Ambra, ein obsoletes Arzneimittel, von Madagascar, Surinam und Java kommend, wird als ein pathologisches Product der Pottwale, als ein den Gallen- und Darmsteinen analoges Product angesehen. Ambra ist eine graubraune, nicht besonders harte, zwischen den Fingern erweichende Masse von etwa 0,92 specif. Gewicht; sie enthält flüchtiges Oel und als Hauptbestandtheil das Ambreïn, Ambraïn oder Ambrafett, früher auch als Ambraharz bezeichnet. Man erhält diesen Körper durch Auskochen der Ambra mit 83 procentigem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Erkalten sich ausscheidenden Fettes.

Ambraïn krystallisirt in weissen, glänzenden, zarten Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, es schmilzt bei 35° und ist bei 100° unverändert sublimirbar (?). Es lässt sich durch kaustische Alkalien nicht verseifen; bei längerem Kochen mit Salpetersäure bildet sich eine in kleinen farblosen oder gelblichen Tafeln krystallisirende Säure, als Ambrafettsäure bezeichnet; sie ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und giebt unbeständige, nicht krystallisirbare gelbe Salze.

Ambraïn ist nach der vorliegenden Untersuchung (82,2 Kohlenstoff und 13,3 Wasserstoff) ein Körper, der annähernd die Zusammensetzung des Cholesterins hat, dem er in vielen Eigenschaften sich ähnlich zeigt; doch lässt der höhere Wasserstoffgehalt, der niedrigere Schmelzpunkt und die viel grössere Flüchtigkeit beide Körper nicht verwechseln, wenn die

betreffenden Angaben für das Ambraïn richtig sind. Nach Berthelot ist die Formel des Ambraïn vielleicht $C_{50}H_{48}O_2$ [1]).

Die Ambrafettsäure soll Stickstoff enthalten (52,0 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 8,6 Stickstoff); darnach könnte sie eine Nitrosäure sein.

Castorin.

Bibergeilcamphor. Ein Bestandtheil des Castoreums oder Bibergeils, einer eigenthümlich stark riechenden Substanz, welche in Beuteln enthalten ist, die sich an den Geschlechtstheilen der Biber finden. Aus der durch Auskochen des Castoreums mit Alkohol erhaltenen Lösung krystallisirt beim Abkühlen zuerst Cholesterin, beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich Castorin als krystallinische Masse ab, die sich nicht in Wasser, und in Alkohol und Aether auch erst in der Wärme löst und über 100° schmilzt. Durch Erhitzen mit Salpetersäure soll sich eine krystallisirbare Säure, Castorinsäure, bilden (Bizio [2]).

Durch Auskochen von Castoreum mit Kalkhydrat und Wasser, und Ausziehen des sich absetzenden Niederschlags mit Wasser wird ein krystallisirter Körper erhalten, der auch Castorin genannt ist, er krystallisirt in weissen Nadeln, riecht schwach nach Bibergeil, löst sich in concentrirter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen (Valenciennes [3]).

---

[1]) Pelletier et Caventon: Trommsd. Journ. Bd. 4 [2], S. 333. Pelletier: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 24. Berthelot: Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 56, S. 67. — [2]) Trommsd. N. Journ. Bd. 11, 1, S. 300. — [3]) Repert. de chim. appl. Bd. 3, S. 385.