Ueber einige neue Bestandtheile der Schweinegalle;

von Adolph Strecker.

Die thierischen Secrete sind meistens durch wenige Bestandtheile, welche entweder die Hauptmasse des Secrets bilden oder ihm besonders eigenthümliche Eigenschaften ertheilen, characterisirt. Fast immer enthalten sie aber auch in geringer Menge noch eine weitere Anzahl von Stoffen, oft nur in äufserst geringer Menge, deren Bedeutung für den Lebensprocefs gegenwärtig noch so gut wie unbekannt ist. Dafs diese in kleiner Menge in den thierischen Secreten vorkommenden Körper indessen nothwendige Glieder des Stoffwechsels sind, möchte sich schon daraus ergeben, dafs sie constant in den Secreten vorkommen. Eine genauere

Untersuchung derselben erscheint daher nicht ohne Interesse.

Die Hauptbestandtheile der Galle sind jetzt mit einiger Genauigkeit bekannt; es kommen aber außer den Alkalisalzen der "Gallensäuren", Fetten, Cholesterin, Farbstoffen, Schleim und Salzen noch einige Stoffe darin in kleiner Menge vor, von welchen ich einige in folgender Weise dargestellt habe.

Ich habe mich zunächst mit der Schweinegalle beschäftigt. Sie wurde mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag, der hauptsächlich aus Hyocholinsäure, Schleim, Fetten und Cholesterin besteht, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat im Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist ausgezogen, wobei eine wenig gefärbte Salzmasse zurückblieb, die hauptsächlich aus Chlornatrium bestand.

Der weingeistige Auszug gab beim Verdunsten im Wasserbad einen braungefärbten Rückstand, der beim Wiederauflösen in Wasser eine braune harzartige Masse zurückliefs. Zur vollständigen Abscheidung der Alkalien, von Kalk und Magnesia wurde die Lösung abermals unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb hierbei außer schwefelsaurem Kalk und Alkalien auch schwefelsaure Magnesia. Die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Aether einen schmierigen braunen Niederschlag, der wiederholt mit Aether behandelt wurde. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung mit Zinkoxyd gekocht, welches hierbei zum Theil in Lösung überging. Beim Einengen und Erkalten schied sich ein Zinksalz in sternförmig gruppirten Nadeln aus, das seinen Eigenschaften noch als fleischmilchsaures Zinkoxyd erkannt wurde. Es wurde aus Weingeist umkrystallisirt, worin es leicht löslich war.

- 0,2248 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0277 Grm. Wasser oder 12,3 pC.
- 0,1900 Grm. bei 110° getrockneten Salzes hinterließen beim Verbrennen 0,0635 Grm. Zinkoxyd oder 33,4 pC.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd hat bekanntlich die Formel $G_3H_5Zn\Theta_3+H_2\Theta$, welcher ein Gehalt von 12,9 pC. Krystallwasser und 33,4 pC. Zinkoxyd in dem trockenen Salz entspricht.

Die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte schmierige Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und hinterliefs hierbei hauptsächlich schwefelsaure Bittererde; die Lösung wurde mit Wasser vermischt, der Weingeist durch Kochen entfernt und hierauf Bleioxydhydrat der kochenden Flüssigkeit zugesetzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken war. In die filtrirte Lösung wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung wieder zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Alkohol blieb wieder eine zähe klebrige Masse zurück. Sie enthielt noch Schwefelsäure und gab mit kohlensaurem Baryt gekocht, unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle abschieden.

Die alkoholische Lösung wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei gelbe Flocken in reichlicher Menge niederfielen. Sie lösten sich leicht in Wasser und wurden durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Die wässerige Lösung hinterläßt beim Verdunsten orangegelbe dünne Blättchen, die, abgesehen von der Farbe, Gypskrystallen gleichen.

Die Krystalle sind das Platindoppelsalz einer organischen Base, welche ich als Cholin bezeichne.

Beim Erhitzen auf 100° zerfielen sie in ein Pulver, ohne bemerklich an Gewicht zu verlieren.

- 0,3330 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,2360 Grm. Kohlensäure und 0,1350 Grm. Wasser.
- II. 0,4180 Grm. hinterließen beim Glühen an der Luft 0,1320 Grm. Platin.
- III. 0,2280 Grm. sättigten nach dem Verbrennen mit Natronkalk 7,5 CC. 1/10 Normalschwefelsäure.
- IV. 0,2513 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,1815 Grm. Kohlensäure und 0,1020 Grm. Wasser.
- V. 0,2028 Grm. hinterließen 0,0648 Grm. Platin.
- VI. 0,3317 Grm. hinterließen 0,1061 Grm. Platin.

Die Analysen führen zu der Formel G₅H₁₈NO, HCl + PtCl₂,

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	At.	Bere	chnet	Gefunden					
				1.	II.	III.	IV.	٧.	VI.
Kohlenstoff	5	60	19,4	19,4	_	_	19,6		
Wasserstoff	14	14	4,5	4,5	_		4,5	_	
Stickstoff	1	14	4,5	_	_	4,6	_		-
Sauerstoff	1	16	_		-		 -		
Platin	1	99	31,9	-	31,6			31,9	31,9
Chlor	3	106,5		_	_	_	_	_	
	•	309,5.	•						

Die Darstellung des Cholins*) aus dem Platindoppelsalz versuchte ich in folgender Weise zu bewerkstelligen.

Aus der wässerigen Lösung des Platindoppelsalzes wurde durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme das Platin vollständig abgeschieden; die filtrirte Lösung, welche salzsaures Cholin enthielt, hinterliefs beim

^{*)} Schon im Jahr 1849 habe ich (diese Annalen LXX, 196) das Cholin aus der Schweinegalle dargestellt. Die geringe Menge, in der ich es damals erhielt, gestattete mir nicht es genauer zu untersuchen und ganz rein darzustellen, da ich es damals mit einer schwefelhaltigen Substanz gemengt erhielt. Das Cholin selbst ist schwefelfrei.

Verdunsten einen syrupartigen Rückstand, der selbst nach langem Stehen *nicht*, oder wenigstens nicht deutlich krystallisirte.

Das salzsaure Salz wurde durch Kochen mit schwefelsaurem Silberoxyd in schwefelsaures Salz verwandelt (in anderen Fällen durch Erhitzen mit Schwefelsäure), das beim Verdunsten ebenfalls unkrystallinisch hinterblieb. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich, leicht in verdünntem Weingeist. Aus dem schwefelsauren Salz wurde endlich durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt die Schwefelsäure abgeschieden. Das Filtrat zeigte beim Verdunsten eben so wenig Neigung zu krystallisiren, wie die anderen Salze. Es enthielt kohlensaures Cholin, von stark alkalischer Reaction, in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliefslich, durch Alkohol nicht fällbar.

Durch Sättigen mit Salpetersäure, sowie mit Oxalsäure habe ich aus dem kohlensauren Cholin weitere Salze dargestellt, welche jedoch ebenfalls nicht krystallinisch erhalten wurden. Die geringe Menge des mir zu Gebot stehenden Materials, sowie die Schwierigkeit, diese unkrystallinischen Verbindungen im reinen Zustand zu erhalten, hinderten mich ihre Zusammensetzung festzustellen.

Der Analyse des Platindoppelsalzes zufolge muß das Cholin im freien Zustand, wenn es als Ammoniakbase angenommen wird, durch die chemische Formel $C_5H_{13}N\Theta$ ausgedrückt werden. Obgleich die Beziehungen der Base zu anderen organischen Körpern noch nicht erforscht sind, will ich doch darauf außmerksam machen, daß es seiner Zusammensetzung nach zu den von Wurtz entdeckten höchst merkwürdigen Basen gehören könnte, welche durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n+3}N\Theta$ ausgedrückt sind. Da die Radicale derselben noch nicht bekannt sind, so bleibt es selbst unter der obigen Voraussetzung noch unbestimmt, ob man

sie als Amylenoxyd-Ammoniak $G_5H_{10}\Theta$. NH₃, oder als Aethylenoxyd-Trimethylamin $G_2H_1\Theta$. G_3H_9N , oder in noch anderer Weise aufzufassen habe.

Das Cholin ist keineswegs nur in der Schweinegalle enthalten, sondern es findet sich ebensowohl auch in der Ochsengalle, und wahrscheinlich auch in den Gallen anderer Thiere.

Aus der Ochsengalle wurde es in folgender Weise erhalten:

Frische Ochsengalle wurde mit Barytwasser versetzt und gekocht, wodurch bei weitem der größte Theil des Farbstoffs, Schleim, Fette und Cholesterin abgeschieden wurden. Der filtrirten Lösung wurde hierauf viel Barythydrat zugefügt und etwa 12 Stunden anhaltend gekocht. Durch Zusatz von Schwefelsäure fällte man den Baryt nebst der Cholalsäure aus, die beide durch kochenden Alkohol wieder von einander getrennt wurden. Die barytfreie wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, und so viel überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, daß die Salzsäure möglichst vollständig entwich. Beim Behandeln mit Weingeist hinterblieben die schwefelsauren Metalloxyde größtentheils, nebst dem Taurin und einem Theil des schwefelsauren Glycocolls, die nach bekannten Methoden jedes für sich rein dargestellt wurden. Die weingeistige Lösung wurde zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft und mit Bleioxydhydrat gekocht. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und nach abermaligem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei das Cholin-Platinchlorid in reichlicher Menge niederfiel. Durch Auflösen in kaltem Wasser und Verdunsten wurde es in sehr schön ausgebildeten tafelförmigen Krystallen erhalten, deren Identität mit dem aus der

Schweinegalle erhaltenen Platindoppelsalz durch folgende Bestimmungen festgestellt wurde *).

- 0,254 Grm. bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterließen beim Verbrennen 0,080 Grm. Platin, oder 31,5 pC. Platin.
- 0,3705 Grm. gaben nach dem Verbrennen mit Natronkalk 0,108 Grm. Platin, entsprechend 4,2 pC. Stickstoff.

In dem in Alkohol löslichen und durch Aether fällbaren Theil der Schweinegalle fand ich neben Cholesterin und gewöhnlichen Fetten noch ein phosphorhaltiges Fett, welches auch schon von Gobley **) in der Ochsengalle nachgewiesen ist. Nachdem die gemengten Fette mit Barytwasser gekocht worden waren, wurden die entstandenen unlöslichen Barvtsalze abfiltrirt, der überschüssige Barvt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit Alkohol vermischt. Es schied sich hierbei ein Barytsalz ab, welches nach dem Glühen phosphorsauren Baryt hinterliefs und in seinen Eigenschaften mit dem glycerinphosphorsauren Baryt übereinkam. Es wurde durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Sättigen mit kohlensaurem Kalk in Kalksalz verwandelt. Die kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes schied beim Erhitzen, genau wie es beim glycerinphosphorsauren Kalk der Fall ist, feine glänzende Krystallschuppen ab.

Dafs die Glycerinphosphorsäure nicht schon in dem Aetherextract als solche enthalten war, sondern erst beim Kochen mit Barytwasser entstand, muß nach den bekannten Eigenschaften der Säure angenommen werden. Gleichzeitig hatten sich Barytsalze von fetten Säuren gebildet und das in dem Aetherextract enthaltene phosphorhaltige Fett kann nur ein dem Lecithin entsprechender Körper gewesen sein,

^{*)} Herr Dr. Hermann hat die letzteren Versuche ausgeführt.

^{**)} Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1856, S. 711.

oder mit anderen Worten Glycerinphosphorsäure, worin ein Theil des Wasserstoffs durch die Radicale fetter Säuren vertreten ist.