

sich daher das Salz nicht. Das mag der Grund sein, wesshalb Hr. Wurtz ¹⁾ das Platindoppelsalz nicht isoliren konnte, als er Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des aus Anilin und Glycolchlorhydrin erhaltenen Produkts setzte.

Aus der Bildungsweise des Oxäthenanilins darf man schliessen, dass seine Constitution durch die Formel $N \begin{cases} H \\ C_6 H_5 \\ CH_2 \dots CH_2 OH \end{cases}$ ausgedrückt werden kann entsprechend dem von Wurtz dargestellten $CH_2(OH)$ Hydroxäthylenamin $CH_2 NH_2$. Da beide Verbindungen noch die Gruppe der primären Alkohole $CH_2(OH)$ enthalten, so werden sie sich wahrscheinlich oxydiren lassen, wobei sie Glycocoll und Phenylglycocoll liefern müssen, entsprechend dem von Liebreich ²⁾ ausgeführten Uebergang des Neurins in Betain.

Ich bin im Begriff diese Reactionen auszuführen.

283. Oscar Jacobsen: Untersuchung menschlicher Galle.

(3. Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Seltenheit der Fälle, in denen man sich menschliche Galle im frischen Zustande und in hinreichender Menge verschaffen kann, ist unsere Kenntniss über die Zusammensetzung derselben bisher sehr unvollständig geblieben. Als mir vor einiger Zeit grössere Mengen solcher Galle zur Verfügung gestellt wurden, die man als normal zu betrachten berechtigt schien, benutzte ich daher diese Gelegenheit zu einer eingehenderen Untersuchung.

Die Galle wurde in Zwischenräumen von wenigen Tagen durch eine mehrere Wochen lang geöffnete Gallenfistel einem kräftigen Manne entnommen.

Sie stellte eine klare, grünlich braungelbe, durchaus neutrale Flüssigkeit dar.

Bei den mir zugekommenen Proben schwankte das bei 17.5° bestimmte specifische Gewicht nur zwischen 1.0105 und 1.0107, der Gehalt an festen Bestandtheilen zwischen 2.24 und 2.28 pCt.

Nur in den ersten Tagen nach Oeffnung der Fistel waren Spuren von Eiweissstoffen und von Leucin in der Galle enthalten. Trauben-

¹⁾ Comptes rendus LXVIII.

²⁾ Diese Ber. I, S. 12, 167; II, S. 161.

zucker und Harnstoff wurden in keinem Falle gefunden. Von näher bekannten Gallenfarbstoffen waren Bilirubin und Biliverdin vorhanden.

Aschenanalyse: der in absolutem Alkohol lösliche und der darin unlösliche Theil des festen Gallenrückstandes wurden getrennt verascht, das in Wasser lösliche und das darin unlösliche Salzgemenge jedes Antheils getrennt analysirt. Es ergab sich dabei die folgende Zusammensetzung der gesammten Gallenasche:

| | In Procenten der Asche. | In Procenten der trocknen Galle. |
|---|----------------------------|-------------------------------------|
| KCl | 3.39 | 1.276 |
| NaCl | 65.16 | 24.508 |
| CO ₃ Na ₂ | 11.11 | 4.180 |
| PO ₄ Na ₃ | 15.90 | 5.984 |
| (PO ₄) ₂ Ca ₃ | 4.44 | 1.672 |
| | <hr/> 100.00 | <hr/> 37.620 |

Ausserdem wurden in der Asche sehr geringe Mengen von Eisen, Kieselsäure, Magnesia und bei dreimaliger Untersuchung jedesmal Spuren von Kupfer gefunden. Das Kupfer befand sich nur in der Asche des in Alkohol unlöslichen Antheils der Galle.

Organische Bestandtheile. In Aether lösen sich 3.14 pCt. des trocknen Gallenrückstandes, nämlich:

| | |
|---|--------------|
| Cholesterin | 2.49 pCt. |
| Unverseifte Fette mit etwas ölsaurem Natron | 0.44 - |
| Lecithin (aus d. Phosphorgehalt d. Aetherauszugs berechnet) | 0.21 - |
| | <hr/> 3.24 - |

Die in Aether und Alkohol unlöslichen organischen Substanzen machten vom festen Gallenrückstand aus . . . 10.0 -

Der Alkoholauszug endlich der trocknen Galle enthielt:

| | |
|---|--------|
| Glycocholsaures Natron | 44.8 - |
| Palmitinsaures und stearinsaures Natron | 6.4 - |

Aus dem zur Syrupsconsistenz verdunsteten alkoholischen Gallenauszug setzt sich in der Kälte der grösste Theil des palmitinsäuren und stearinsäuren Natrons in sternförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln ab, die durch Waschen mit kaltem Alkohol leicht rein erhalten werden. Kocht man darauf die Flüssigkeit zur Spaltung der Gallensäuren mit Barythydrat, so erhält man den kleineren Rest der als Seife vorhanden gewesenen Fettsäuren an Baryt gebunden in dem durch heisses Wasser nicht gelösten Theil der entstandenen Barytsalze. Die in diesem ungelösten Theil zurückgehaltene Cholsäure ist nach der Abscheidung durch Salzsäure mit den Fettsäuren verunreinigt. Eine angenäherte Trennung wird erreicht, wenn man die mit wenig Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung durch schwefelsaure Magnesia fällt, wobei das Cholsäuresalz gelöst bleibt.

Bei jener Zersetzung der Gallensäuren durch Kochen mit Barythydrat entstand ausser gewöhnlicher Cholsäure ausschliesslich Glycocoll und keine Spur von Taurin. Die daraus zu folgernde vollständige Abwesenheit der Taurocholsäure liess sich direct an der trocknen Galle bestätigen, da diese vollständig frei von Schwefelsäuresalzen war. 2 Grm. des trocknen Gallenrückstandes gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter nicht die geringste Reaction auf Schwefelsäure.

Da dies Resultat mit den bisherigen Angaben über die Bestandtheile der menschlichen Galle im Widerspruch steht, habe ich nachträglich die Gallen von an verschiedenen Krankheiten Gestorbenen untersucht.

Ein so direkter Beweis, wie im obigen Falle konnte hier allerdings für die Abwesenheit der Taurocholsäure nicht geführt werden, da keine dieser Gallen vollständig frei von Sulfaten war. Trotzdem habe ich mich dabei zunächst, wie früher E. Bischoff und Lossen bei einer Reihe ähnlicher Untersuchungen, darauf beschränkt, den gesammten Schwefelgehalt der trocknen Galle zu bestimmen. Jene fanden in 8 Bestimmungen den Schwefelgehalt zwischen 0.83 und 2.99 pCt. liegend. Bei 9 derartigen Bestimmungen, welche ich ausführte, betrug derselbe weniger als 1 pCt., nämlich 0.021 bis 0.925 pCt. In einem zehnten Falle wurden 2.670 pCt. Schwefel gefunden.

In dreien dieser Fälle konnte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, dass der ganze Schwefelgehalt ausschliesslich auf die Anwesenheit von Sulfaten zurückzuführen sei. Die übrigen Gallen enthielten ausserdem Schwefel in anderer Verbindung, so dass auf das Vorhandensein wenigstens kleiner Mengen von Taurocholsäure geschlossen werden konnte. Um über diesen Punkt Gewissheit zu erhalten, untersuchte ich den 12.6 Grm. betragenden Gesammtrückstand von 10 weiteren menschlichen Gallen. Der totale Schwefelgehalt betrug hier 1.760 pCt. der trocknen Galle, war also weit höher, als der Durchschnittswerth in der vorigen Untersuchungsreihe.

Durch Kochen dieser Galle mit Barythydrat, Ausfällen der Cholsäure u. s. w. wurden ausser Glycocoll schöne Krystalle von reinem Taurin erhalten.

Von den 1.76 pCt. Schwefel im trocknen Gallenrückstand kamen 0.92 pCt. auf Rechnung schwefelsaurer Salze, 0.84 pCt. waren in Form von Taurocholsäure vorhanden gewesen.

Die Menge des taurocholsauren Natrons berechnete sich aus der Menge des Taurins und dem Schwefelgehalt der noch Taurin enthaltenden Mutterlauge zu 14.2 pCt. der trocknen Galle, oder zu 23.7 pCt. von der Summe der gallensauren Natronsalze. Als Resultat dieser Untersuchungen stellte sich also heraus, dass das Verhältniss der Glycocholsäure zur Taurocholsäure in der menschlichen Galle innerhalb

sehr weite Grenzen schwankt, ja dass die Taurocholsäure vollständig fehlen kann.

Ein Vorwiegen der letzteren oder gar die vollständige Abwesenheit von Glycocholsäure habe ich in keinem Falle beobachtet, doch erscheint auch diese Umkehrung der Verhältnisse keineswegs ausgeschlossen, so dass sich die Verschiedenheit der früheren Angaben sehr wohl erklären lässt, von denen einige das taurocholsaure, andere das glycocholsaure Natron als den Hauptbestandtheil der menschlichen Galle erscheinen liessen.

Wahrscheinlich ist auch in der Galle verschiedener Thiere das Verhältniss der beiden Gallensäuren weit weniger constant, als man bisher zu glauben pflegte; wenigstens habe ich in der Ochsegalle, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, mehrmals ein Ueberwiegen der Taurocholsäure beobachtet.

Ich kann schliesslich hinzufügen, dass ich bei anhaltendem Kochen menschlicher Galle mit Baryhydrat, und ebenso beim Kochen solcher bereits in Fäulniss übergegangener Galle für sich, jedesmal Trimethylamin erhalten habe, wonach man das Cholin als einen normalen Bestandtheil auch der menschlichen Galle betrachten darf.

284. A. Ladenburg; Ueber die Silicoessigsäure und ihren Aether.

4. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

(Eingegangen am 28. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich in einer früheren Mittheilung ¹⁾ gezeigt hatte, dass die Einwirkung des Zinkäthyls und Natriums auf den Kieselsäureäther in einem Austausch der Gruppe $C_2 H_5$ gegen $OC_2 H_5$ besteht, konnte ich hoffen durch Behandlung des Kieselsäureäthers mit Zinkmethyl und Natrium den Orthosilicoessigäther zu erhalten.

Zur Gewinnung von Zinkmethyl habe ich verschiedene Methoden versucht und bin schliesslich bei einer Methode stehen geblieben, die so ausgiebig und so einfach ist, dass ich nicht verfehlen will, sie hier mitzuthemen.

Man erhitzt im Wasserbade und am aufsteigenden Kühler ein Gemenge von Jodmethyl mit Zinkfeile, etwas einprocentigem Natriumamalgam und einigen Tropfen Essigäther. Um den Druck im Innern zu erhöhen, wird das obere Ende des Kühlrohrs mit einer etwa 40 Ctm. hohen Quecksilberschicht verbunden. Nach 36 Stunden war die Temperatur des Wasserbades nach und nach auf 90^0 gestiegen, der Inhalt des Kolbens war fast vollständig trocken. Er wurde der

¹⁾ Diese Ber. V, 1081.