

Empfindlichkeit beim Nachweis der alkalischen Erden sowie die Erkennung des Magnesiums durch Anwendung einer Vorrichtung zur Erzeugung von Bogenspektren <sup>1)</sup> zu erreichen.

Statt der letzteren können auch die Spektren der oben beschriebenen Knallgasflamme verwendet werden.

### 392. Hans Fischer: Notiz über Lithofellinsäure.

[Aus dem Physiol. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1914.)

Vor 2 Jahren erhielt ich unter der Bezeichnung »Rindergallensteine« walnuß- bis hühnerei-große Konkremente, die fast keinen Farbstoff enthielten, dagegen zum größten Teil aus organischer Substanz bestanden. Über die Herkunft der »Gallensteine« konnte ich von der liefernden Firma nur erfahren, daß es sich um »ausländische« Gallensteine handle.

Zufällig fand ich in Ann. d. Chem. **39**, 257 in einer Abhandlung von Goebel eine Abbildung solcher Konkremente. Goebel isolierte hieraus eine Gallensäure, die er Lithofellinsäure nannte. Er, wie die späteren Untersucher, zuletzt Jünger und Klages<sup>2)</sup>, hielten deshalb die Konkremente für Gallensteine. Dem ist aber nicht so. Die betreffenden Gebilde enthalten einen Kern, den Wöhler<sup>3)</sup> schon beobachtet und für identisch in seiner Zusammensetzung mit der übrigen Masse des Steins gehalten hat.

Dieser Kern ist aber pflanzlichen Ursprungs. Hr. Geheimrat Radlkofer teilte mir hierüber mit: »Samen einer südamerikanischen Hülsenfrucht, wahrscheinlich Prosopys, die dort vielfach als Viehfutter Verwendung findet«. Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß es sich nicht um Gallensteine, sondern um Darmsteine handelt.

Ich habe nun die Lithofellinsäure nochmals analysiert und andre Zahlen erhalten, wie die bisherigen Beobachter. Die Lithofellinsäure besitzt nicht die Zusammensetzung  $C_{20}H_{36}O_4$ , sondern  $C_{24}H_{42}O_5$  (oder  $H_{41}$ ), d. h. sie ist eine hydrierte Cholalsäure.

Offenbar erleidet die Cholalsäure im Darmtractus der betreffenden Tiere dasselbe Schicksal wie im menschlichen Darm das Bilirubin und Cholesterin, die durch Wasserstoffzufuhr in Mesobilirubinogen, bezw. Koprosterin umgewandelt werden. So nimmt auch die Cholalsäure Wasserstoff auf, ein Befund, der mit den Beobachtungen

<sup>1)</sup> E. H. Riesenfeld und G. Pfützer, B. **46**, 3140 [1913].

<sup>2)</sup> B. **28**, 3045 [1895]; dort auch die Literatur. <sup>3)</sup> A. **41**, 131.

Langhelds<sup>1)</sup> im Einklang steht. Langheld schließt aus der Reaktionsfähigkeit der Cholalsäure gegenüber Ozon auf eine »versteckte« Doppelbindung. Ich beabsichtige die Lithofellinsäure einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, besonders zu versuchen, sie in die von mir entdeckte Lithocholsäure überzuführen.

Die Gewinnung der Lithofellinsäure erfolgte entsprechend den Angaben der früheren Autoren durch Auskochen der gemahlene Steine mit Alkohol. Ein großer Teil der Säure krystallisiert direkt heraus, der Rest wird durch Fällen mit Wasser gewonnen. Zum Umkrystallisieren ist besonders Essigester geeignet. Schmp. 205—206°. Zu den Analysen (I und II) war bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, III bei 140°, IV über das Bariumsalz gereinigt.

I. 0.1734 g Subst.: 0.4431 g CO<sub>2</sub>, 0.1674 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1502 g Subst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.1466 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1948 g Subst.: 0.4977 g CO<sub>2</sub>, 0.1884 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1457 g Subst.: 0.3722 g CO<sub>2</sub>, 0.1392 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> (412.35). Ber. C 69.84, H 10.75.

C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> (410.34). „ „ 70.19, „ 10.32.

Gef. I. „ 69.69, „ 10.80, II. C 69.62, H 10.92.

„ III. „ 69.68, „ 10.82, IV. „ 69.67, „ 10.69.

Die Säure ist völlig geschmacklos. In allen Eigenschaften stimmt sie überein mit den von den früheren Beobachtern geschilderten. Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlage gibt Werte für eine einbasische Säure, die Molekulargewichtsbestimmung in absolutem Alkohol ergab:

0.5000 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 10.9 g. K = 11.5. Siedepunkterhöhung 0.167°. Mol.-Gew. = 344.

Das Drehungsvermögen der Säure ist in der Literatur zu 13.76° nach rechts angegeben. Ich erhielt einen etwas niedrigeren Wert:

0.2408 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 4.7984 g.  $d_{20} = 0.805$ .  
Drehung im 1-dm-Rohr 0.53° nach rechts.  $\alpha_D^{20} = +13.10^\circ$ .

Eine weitere Bestimmung ergab +12.92°.

Auffallend ist, daß die untersuchten Darmsteine so gut wie quantitativ aus Gallensäure bestehen. Diese ist nicht etwa als Calciumsalz vorhanden (wie z. B. in den Bilirubinsteinen), sondern als freie Säure. Offenbar muß in dem Darmtractus der Tiere eine saure Gärung verlaufen, durch die die Cholalsäure hydriert und abgeschieden wird, um sich dann sofort unlöslich um den Pflanzenkern herumzulegen.

<sup>1)</sup> B. 41, 1024 [1908].