

testen bewiesen sind; und dass es nur Verwirrung bringt, wenn man gar von Krankheiten des Gangliensystems und selbst deren Behandlung schreibt und träumt.

## V.

### Ueber die circumpolarisirende Eigenschaft der Gallensubstanzen und ihrer Zersetzungsproducte.

Von Dr. F. Hoppe.

Vor einem Jahre machte ich die Beobachtung, dass das Cholesterin und die Gallensäuren in ihren Lösungen sehr deutliche Drehung der Polarisationsebene des polarisirten Lichtes bewirken und machte darüber vorläufige Mittheilung in Virchow's Archiv. Bd. XII. Neue Folge Bd. II. S. 480. Ich habe seitdem diese Stoffe und ihre Zersetzungsproducte unter verschiedenen Verhältnissen auf diese Eigenschaft geprüft und die specifische Drehung derselben zu bestimmen versucht, und es scheinen mir diese Beobachtungen von einigem Interesse, da sie einige Eigenschaften dieser Stoffe ermittelt haben, welche sie wesentlich von anderen Stoffen, die in dieser Beziehung bis jetzt untersucht sind, unterscheiden.

#### 1. Cholesterin.

Das Cholesterin, welches zu den folgenden Untersuchungen diente, war auf die gewöhnliche Weise aus Gallensteinen durch Lösen in heissem Alkohol, heisse Filtration u. s. w. erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von Fetten und anderen Stoffen gereinigt. Es verbrannte vollständig auf Platinblech nach Schmelzen unter Sublimation eines Theils und zeigte ein ungefähres specifisches Gewicht = 1,067. Da ich nirgends eine Angabe über das spec. Gewicht in den Handbüchern

land, so versuchte ich in Alkohol oder Wasser oder Mischungen von beiden dasselbe zu bestimmen, aber vergebens, wenn sich auch die Luftblasen allmählig entfernen liessen, so waren doch die beim Umschütteln an der Oberfläche haftenden Krystallblättchen nicht zur Senkung zu bringen und ich zog daher vor, auf indirectem Wege dasselbe zu ermitteln. Cholesterin schwimmt auf concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron, sinkt dagegen in destillirtem Wasser unter, es wurde daher in ein Gemenge von Cholesterin mit destillirtem Wasser und etwas Alkohol so lange schwefelsaures Natron in concentrirter Lösung eingetragen, bis nach heftigem Umschütteln binnen mehrerer Stunden Ruhe weder Senkung noch Aufsteigen des Cholesterins zu bemerken war. Unter Vermeidung von Verdunstung wurde jetzt die Lösung klar abfiltrirt, ihr spec. Gewicht im Fläschchen bestimmt und der oben angegebene Werth bei 26° Temperatur erhalten.

Bei der Untersuchung unter dem Mikroskope zeigten dünne Blättchen von Cholesterin keinen bemerkbaren Einfluss auf polarisirtes Licht, sie verschwanden in der Dunkelheit bei Kreuzung der Nicols und waren farblos durchsichtig bei Parallelstellung der letzteren. In dickeren Schichten dagegen zeigten sich Farben, ich habe aber in Ermangelung dickerer regelmässiger Krystalle, welche man durch allmähliges Verdunsten einer Lösung von Cholesterin in Seifenspiritus erhält, diese Krystallverhältnisse nicht weiter verfolgt.

Lösungen von Cholesterin in Aether zeigen sehr deutliche Linksdrehung im Polarisationsapparate; wegen der grossen Flüchtigkeit des Aethers eignen sich aber derartige Lösungen nicht zu quantitativen Bestimmungen. Vor allen Lösungsmitteln schien mir das farblose gereinigte Steinkohlenöl, welches als Benzin im Handel vorkommt, den Vorzug zu verdienen, da es gar keinen Einfluss auf das polarisirte Licht zeigt und sich nicht so schnell verflüchtigt. Dieses Steinkohlenöl löst Cholesterin leicht und in grosser Menge auf, ohne es zu verändern. Derartige Lösungen zeigen ein bestimmtes Drehungsvermögen, gleichgültig, ob sie kalt oder heiss bereitet sind; auch binnen 2 Monaten trat keine Veränderung darin ein. Eine Portion derartiger Lösung mit etwas atmosphärischer Luft im Glasrohr eingeschmolzen und im Papinschen Topfe auf

150° erhitzt, zeigte nach dem Oeffnen (es trat hierbei ein Gas aus, welches unter stärkerem Drucke darin enthalten und auch, wie das Moussiren der gelb gewordenen Lösung zeigte, zum Theil in derselben absorbirt war) keine Veränderung ihres Drehungsvermögens, und gab beim Verdunsten Krystalle von Cholesterin.

Die durch Kochen des Cholesterin mit Salpetersäure erhaltene Cholesterinsäure, in Alkohol gelöst, zeigte keine Einwirkung auf polarisirtes Licht. Es wurden ausserdem die Cholesteriline untersucht, nach der Methode von Zwenger mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das a Cholesterilin in Steinkohlenöl gelöst, zeigte keine Drehung der Polarisationsebene, da jedoch dieser Stoff sich in dem Oele nur sehr schwer und in geringer Menge löst, so ist es wohl möglich, dass das a Cholesterilin ein schwaches Drehungsvermögen besitzt, welches mir nur der dünnen untersuchten a Cholesterilinschicht wegen (die in der untersuchten Lösung enthalten war) entgangen ist. Die ätherische Lösung des b und c Cholesterilin zeigte eine, wenn auch geringe, doch immer deutliche Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Zur Messung des spec. Drehungsvermögens des Cholesterins wurden 6,4345 Grmm. bei 120° getrocknetes reines Cholesterin in Steinkohlenöl von 0,8288 spec. Gewicht gelöst und die Lösung soweit verdünnt, dass ihr Volumen 64,35 Ccm. betrug. Diese Lösung zeigte bei 29° ein spec. Gewicht = 0,8452 und war farblos.

Eine 200 Mm. dicke Schicht dieser Lösung zeigte im Mitscherlich'schen Polarisationsapparate folgende Drehungen:

im rothen Lichte . .	= — 5°,5
im gelben Lichte . .	= — 6°,8
im Sonnenlichte direct *)	= — 7°,9

Im Ventzke-Soleilschen Apparate zeigte eine 100 Mm. dicke Schicht der Lösung eine Drehung = — 6,1 Scalentheile im gelben Lichte.

2. Eine Lösung von 1,82 Grmm. Cholesterin in Steinkohlenöl, deren Volumen 75 Ccm. betrug, drehte im Ventzke-Soleilschen

\*) Die Anwendung des directen Sonnenlichtes hat bei diesen Untersuchungen wenig Beschwerliches, da das Sonnenbildchen, welches im Centrum des Gesichtsfeldes erscheinen muss, nur sehr wenig Licht giebt, wenn man bei ziemlich gekreuzten Nicols beobachtet.

Polarisationsapparate um 1,6 Scalentheile nach links bei 100 Mm. dicker Schicht der Lösung.

Andere Bestimmungen, welche ich mit Lösungen von unbekannten Mengen von Cholesterin in Steinkohlenöl machte, deren Cholesteringehalt ich durch Verdunsten des Steinkohlenöls zu erfahren suchte, erwiesen sich als unbrauchbar, da das Steinkohlenöl beim Verdunsten unter Zutritt der atmosphärischen Luft etwas verharzt und somit für sich schon festen Rückstand liefert.

25 Ccm. Cholesterinlösung, welche 2,50 Grmm. Cholesterin enthielten, lieferten beim Verdunsten auf dem Wasserbade und wiederholtem Trocknen im Luftbade bei  $120^{\circ}$  2,932 Grmm. festen Rückstand.

Die obige zweite Bestimmung stimmt mit der ersten ziemlich genau überein. Setzt man die erste als richtig, so würde sich in der zweiten bei dem Gehalte der Lösung = 2,4 Grmm. Cholesterin in 100 Ccm. die Drehung =  $-1,5$  ergeben. Da nun 1,6 beobachtet ist, so liegt der Unterschied innerhalb möglicher Beobachtungsfehler.

Da nach der Biot'schen Bezeichnung die von 100 Mm. dicker Schicht einer Lösung, welche 100 Grmm. Substanz in 100 Ccm. Lösung enthält, bewirkte Circumpolarisation die spezifische Drehung der Substanz genannt ist, so würden sich als spezifische Drehung des Cholesterin ergeben

$$\begin{array}{ll} \text{für rothes Licht} & = -27^{\circ},5 \\ - \text{gelbes} & - = -34^{\circ},0 \\ - \text{weisses} & - = -39^{\circ},5 \end{array}$$

Bei einer Vergleichung des spec. Gewichtes der Lösung 1 oben mit dem spec. Gewichte des Cholesterin und des Steinkohlenöls, welches zur Lösung benutzt wurde, ergibt sich, dass eine wesentliche Verdichtung bei der Auflösung nicht stattgefunden haben kann. Auch ist nicht anzunehmen, dass diese einen Einfluss auf die spec. Drehung habe, da Biot einen solchen beim Quarz nicht fand.

Wenn die spec. Drehung des Harnzuckers =  $+53^{\circ}$  ist, so würde sich nach den obigen Bestimmungen im Ventzkeschen Apparate für gelbes Licht die spec. Drehung des Cholesterin =  $-32^{\circ},3$  ergeben.

## 2. Glycocholsäure und Taurocholsäure.

Krystallisirtes glycocholsaures Natron, wie man es durch Fällen einer concentrirten alkoholischen Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Aether nach Plattner's Verfahren erhält, zeigt bei Untersuchung einer alkoholischen Lösung sehr deutliche Rechtsdrehung der Polarisationssebene, welche unverändert dieselbe bleibt, mag die Lösung frisch bereitet, oder nach längerem Aufbewahren untersucht werden; auch das Erhitzen im Wasserbade zeigte keinen Einfluss.

Eine solche Lösung, welche bei 100 Mm. dicker Schicht im Ventzke-Soleilschen Apparate eine Drehung =  $+2,3$  Scalentheile ergeben hatte, zeigte, als 2 Ccm. Salzsäure zu 20 Ccm. der Lösung hinzugefügt und das Ganze umgeschüttelt war, constant eine Drehung =  $+2,1$  Scalentheile. Es ergibt sich hieraus, dass die Lösung der freien Glycocholsäure dieselbe Stärke der Circumpolarisation besitzt, als die Lösung der an Natron gebundenen Säure, wenn ihr Gehalt an Säure gleich ist.

Zur Untersuchung des spec. Drehungsvermögens der beiden Gallensäuren wurden die verschiedenen Gemenge derselben gewählt, welche man durch Fällung der Rindergalle mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und nach Abfiltration dieses Niederschlages durch Fällung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhält. Die Säuren wurden durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyde getrennt, die freien Säuren in der alkoholischen Lösung auf ein kleines Volumen abgedampft und mit Wasser gefällt. Die aus dem ersten Niederschlage auf diese Weise erhaltene Säure krystallisirte vollständig in vierseitigen nadelförmigen mikroskopischen Prismen; das aus dem zweiten Niederschlage erhaltene Säuregemenge blieb harzartig. Beide lösten sich leicht in Alkohol.

Von der 1sten Lösung gaben 38,035 Ccm. Lösung, welche bei  $20^{\circ}$  Temperatur 31,8045 Grmm. wogen, beim Trocknen im Luftbade bei  $100^{\circ}$  und über Schwefelsäure im Vacuum einen constanten festen Rückstand von 1,550 Grmm. Dieser feste Rückstand mit Aetzkali und Salpeter verbrannt, gab 0,078 Grmm. schwefelsauren Baryt. Hieraus ergibt sich, dass diese Lösung ein spec.

Gewicht von 0,83696 hatte, 4,08 Grmm. festen Rückstand in 100 Ccm. enthielt, und ferner dass dieselbe 0,453 Grmm. Taurocholsäure neben 3,627 Grmm. Glycocholsäure in 100 Ccm. Flüssigkeit enthielt.

Im Mitscherlichschen Polarisationsapparate wurden bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht = 200 Mm. folgende Drehungen gemessen:

im rothen Lichte . .	= + 2°,2
im gelben - . .	= + 2°,4
im directen Sonnenlichte	= + 2°,9

Von der 2ten Lösung, welche hauptsächlich Taurocholsäure enthalten sollte, gaben 25,223 Ccm., welche 21,6366 Grmm. wogen bei 22°, 1,851 Grmm. festen Rückstand und dieser bei der Oxydation mit Aetzkali und Salpeter 0,495 Grmm. schwefelsauren Baryt. Ferner hinterliessen 9,6058 Grmm. dieser Lösung 0,8305 Grmm. festen Rückstand und dieser gab 0,21435 Grmm.  $\text{BaO}, \text{SO}^3$ .

Das spec. Gewicht der Lösung betrug also 0,8594. Nach der ersten Bestimmung sind in 100 Ccm. der Lösung 7,338 Grmm. fester Rückstand und darin 4,334 Grmm. Taurocholsäure enthalten. Nach der 2ten Bestimmung fanden sich in 100 Ccm. der Lösung 7,417 Grmm. fester Rückstand mit 4,2226 Grmm. Taurocholsäure. Nimmt man an, dass die niedrigsten erhaltenen Werthe für die Summe der Säuren, sowie für die Taurocholsäure die richtigen sind (und diese Annahme wird sich der Wahrheit am meisten nähern), so würde diese Lösung in 100 Ccm. 4,2226 Grmm. Taurocholsäure neben 3,1154 Glycocholsäure enthalten haben.

Im Mitscherlichschen Apparate wurden bei 200 Mm. dicker Schicht folgende Drehungen gemessen:

im rothen Lichte =	+ 3°,8
im gelben - =	+ 4°,0

Der Gehalt dieser beiden Lösungen an Taurocholsäure relativ zur Glycocholsäure ist hinreichend verschieden, um aus ihrer optischen Untersuchung die specifischen Drehungen dieser Substanzen, welche nicht wohl vollkommen von einander isolirt werden können,

berechnen zu lassen. Da nun beide Säuren nachweisbar einen Einfluss auf die Drehung ausübten, so wird das von dem Gehalt an einer jeden derselben gelieferte Contingent in der beobachteten Drehung sehr einfach zu ermitteln sein nach den Gleichungen

$$d = ax + by; d' = a'x + b'y$$

wenn  $d$  und  $d'$  die an den Lösungen bei 100 Mm. dicker Schicht beobachteten Drehungen,  $a$  und  $a'$  die Gewichtsmengen von Taurocholsäure,  $b$  und  $b'$  die Gewichtsmengen an Glycocholsäure in 100 Ccm. der beiden Lösungen,  $x$  endlich die Drehung bezeichnet, welche 100 Grmm. Taurocholsäure,  $y$  die Drehung, welche 100 Grmm. Glycocholsäure bewirkt, wenn dieselben in 100 Ccm. Lösung enthalten und diese Lösungen in 100 Mm. langer Schicht in den Polarisationsapparat gebracht sind. Nach diesen Gleichungen würden  $x = \frac{d'b - db'}{a'b - ab'}$  und  $y = \frac{d - ax}{b}$  die specifischen Drehungen der resp. Gallensäuren sein.

Hiernach ergeben sich aus den obigen Beobachtungen folgende Werthe:

spec. Drehungsvermögen d. Taurocholsäure	=	+24°,92	für rothes Licht
-	-	-	= +25°,28 - gelbes -
-	-	Glycocholsäure	= +27°,22 - rothes -
-	-	-	= +29°,93 - gelbes -

Nimmt man an, dass sich die Drehungen im weissen Sonnenlichte verhalten, wie die Drehungen im gelben Lampenlichte, so würde für weisses Sonnenlicht die spec. Drehung der Taurocholsäure = +30°,64, die der Glycocholsäure = +36°,15 sein.

Da die untersuchten Lösungen eine leichte gelbe Färbung zeigten, die in sehr dicken Schichten schon röthlich wurde, so werden nur die Bestimmungen im rothen Lichte hinlängliche Genauigkeit haben, während die im gelben und weissen Lichte erhaltenen Werthe sicherlich etwas zu niedrig ausgefallen sind.

Ältere Beobachtungen haben bereits gelehrt, dass das Glycin keinen Einfluss auf polarisirtes Licht ausübt; meine eignen Beobachtungen mit concentrirter Lösung von Taurin bei einer Dicke der untersuchten Flüssigkeitsschicht = 400 Mm. haben mir ferner gezeigt, dass auch dieser Stoff keine Drehungserscheinungen her-

vorrüft. Es fragte sich nun, ob die durch Gallensäuren bewirkte Drehung der in ihnen enthaltenen stickstofffreien Säure allein zufiel oder ob dieselbe eine Eigenschaft des Atomencomplexes der gepaarten Säuren sei. Zur Entscheidung dieser Frage wurden Cholalsäure und Choloïdinsäure hinsichtlich ihres Drehungsvermögens geprüft.

### 3. Choloïdinsäure.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren, nämlich durch Kochen einer grösseren Portion Galle mit Salzsäure, Waschen des ausgeschiedenen Harzes mit Wasser, Auflösen desselben in Alkohol und Entfärben der Lösung mit frisch geglühter Blutkohle wurde eine sehr hellgelb gefärbte Lösung von Choloïdinsäure gewonnen. Dieselbe musste, um zu den folgenden Versuchen brauchbar zu werden, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst werden. Bei dem Abdampfen im Wasserbade wurde die Säure etwas brauner und diese braune Färbung wurde durch Blutkohle nicht entfernt; andere besonders oxydirende Mittel waren aus anderen Rücksichten nicht anwendbar, es dienten daher zu den folgenden Versuchen Lösungen, welche gelblich, ja in einer Dicke der Schicht von 100 Mm. etwas röthlich erschienen und bei 200 Mm. dicker Schicht der Flüssigkeit nicht mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden konnten. Die Lösungen enthielten auch eine geringe Quantität an Asche; es ist besonders schwierig bei der Darstellung der Choloïdinsäure durch Waschen mit Wasser die Salze aus der gepulverten Masse vollständig zu entfernen.

1ste Lösung. 12 Ccm. dieser Lösung gaben 1,1165 Grmm. und 18 Ccm. derselben gaben 1,6930 Grmm. festen Rückstand. 1,1165 Grmm. fester Rückstand gab 0,061 Grmm. Asche von schwach alkalischer Reaction. Hiernach enthielt diese Lösung in 100 Ccm. 9,304 (resp. 9,405) Grmm. feste Bestandtheile, darin 0,508 Grmm. Asche und somit 8,796 Grmm. Choloïdinsäure. Bei 100 Mm. dicker Flüssigkeitsschicht wurde im Ventzke-Soleilschen Apparate eine Drehung =  $+6,6$  Scalentheile im gelben Steinkohlenöllichte gefunden. Im Mitscherlichschen Apparate ergab sich



bei derselben Dicke der Schicht im gelben Lichte =  $+2^{\circ},75$ , im directen Sonnenlichte =  $+3^{\circ},025$  Drehung.

2te Lösung. 27 Ccm. dieser Lösung gaben 1,995 Grmm. festen Rückstand und dieser 0,115 Grmm. Asche. Hiernach enthielten 100 Ccm. der Lösung 7,389 Grmm. trockne Choloïdinsäure. Das spec. Gewicht der Lösung ergab sich = 0,8273 bei  $27^{\circ}$  Temperatur.

Mit dem Ventzke-Soleilschen Apparate in 100 Mm. dicker Schicht untersucht, zeigte diese Lösung eine Drehung =  $+5,3$  Scalentheile.

Aus den optischen Untersuchungen dieser beiden Lösungen ergibt sich, dass eine Schicht Choloïdinsäure von 100 Mm. Dicke und dem spec. Gewichte = 1 folgende Drehungen bewirkt:

im gelben Lichte =  $+74,7$  Scalenth. (1. Bestimg.) im Ventzkesch. Appar.

- - - =  $+71,7$  - (2. - ) - -

- - - =  $+31^{\circ},3$  (spec. Drehung)

- weissen - =  $+34^{\circ},4$  - -

Nimmt man an, dass das spec. Drehungsvermögen des Harnzuckers =  $53^{\circ}$  ist, ferner dass der Ventzke-Soleilsche Apparat in seinen Scalentheilen für eine Schicht-Lösung von 100 Mm. Dicke die Drehung angiebt, welche ebenso viel Grammes Harnzucker in 100 Ccm. Lösung entspricht, so würde sich hiernach die spec. Drehung der Choloïdinsäure zu  $38^{\circ},00$  (2te Messung) bis  $39^{\circ},59$  (1ste Messung) ergeben.

Diese indirecte Bestimmung des spec. Drehungsvermögens der Choloïdinsäure ergibt etwas höhere Werthe, als die directen Bestimmungen mit dem Mitscherlichschen Apparate; diese letzteren müssen aber etwas zu niedrig ausgefallen sein, da die untersuchten Lösungen etwas roth gefärbt waren. Der wahre Werth für die Drehung der farblosen Choloïdinsäure für gelbes Licht wird wohl zwischen den beiden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werthen in der Mitte liegen und etwa  $34^{\circ}$  betragen.

Mit Sicherheit geht aber aus den Bestimmungen hervor, dass das spec. Drehungsvermögen der Choloïdinsäure grösser ist, als das der Taurocholsäure und Glycocholsäure, aus welchen sie dargestellt wird.

## 4. Dyslysin.

Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure wird Choloïdinsäure in Dyslysin übergeführt und dies letztere lässt sich von unzersetzt gebliebener Choloïdinsäure durch Alkohol sehr gut reinigen, wenn auch ein kleiner Theil des Dyslysin in Alkohol gelöst wird. Besonders im kochenden Alkohol löst sich Dyslysin auf und scheidet sich beim Erkalten als feiner amorpher Niederschlag wieder aus. Wegen der immerhin geringen Löslichkeit des Dyslysin in den verschiedenen Lösungsmitteln war es nicht wohl möglich, Lösungen desselben auf ihr Drehungsvermögen zu prüfen. Aus diesem Grunde wurde eine Portion möglichst sorgfältig gereinigtes Dyslysin durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali in einer silbernen Schale wieder in Choloïdinsäure übergeführt, das gebildete Salz in Wasser gelöst und zertheilt, durch Salzsäure zerlegt, das Gemenge auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Die so erhaltene alkoholische Lösung hatte gelbe Farbe, in dicker Schicht röthlich, und drehte im Ventzke-Soleilschen Apparate bei 100 Mm. dicker Schicht geprüft, das gelbe Licht um  $+0,75$  Scalentheile. 9 Ccm. dieser Lösung verdunstet und bei  $120^{\circ}$  getrocknet, hinterliessen 0,122 Grmm. festen Rückstand und dieser 0,0085 Grmm. Asche. In 100 Ccm. der Lösung befanden sich nach diesen Bestimmungen 1,26 Grmm. dieser Säure. Nach den obigen Untersuchungen würde eine Choloïdinsäurelösung von dem bezeichneten Gehalte an Choloïdinsäure unter den gegebenen Verhältnissen um  $+0,95$  Scalentheile Drehung ergeben müssen; die aus dem Dyslysin restituirte Choloïdinsäure würde sonach ein etwas geringeres Drehungsvermögen besitzen, als die direct aus den natürlichen gepaarten Gallensäuren dargestellte Choloïdinsäure. Wenn man aber aus der obigen Bestimmung (welche durch den geringen Gehalt der Lösung an fester Säure nicht auf allzugrosse Genauigkeit Anspruch machen kann) die specifische Drehung der Choloïdinsäure berechnet, das spec. Drehungsvermögen des Harnzuckers  $= +53^{\circ}$  gesetzt, so erhält man als solches  $+31^{\circ},5$ , also denselben Werth, welcher oben direct mittelst des Mitscherlich'schen Apparats ermittelt war. Wenn

also wirklich eine Verminderung des spec. Drehungsvermögens bei der Umwandlung der Choloïdinsäure in Dyslysin und Restitution aus letzterem durch schmelzendes Kali stattfindet, so kann diese Verminderung nur unbedeutend und jetzt noch problematisch sein.

Da aber die restituirte Säure in demselben Sinne d. h. nach rechts dreht, wie die ursprüngliche Choloïdinsäure (aus der Dyslysin erhalten wurde), so ist auch wohl mit Bestimmtheit anzunehmen, dass das Dyslysin, wenn man eine Lösung von demselben erhalten könnte, sicherlich in derselben eine entsprechende Rechtsdrehung zeigen würde. Ueberhaupt aber zeigen diese optischen Verhältnisse, dass in allen bisher betrachteten Gallensäuren und deren Zersetzungsproducten ein Atomencomplex von bestimmter Gruppierung der Atome enthalten ist, welcher bei allen den eingreifenden Operationen, als z. B. Kochen mit Salzsäure, Schmelzen mit Aetzkali, im Wesentlichen unangefochten bleibt.

Dass eine bestimmte Gruppierung der Atome der durch die Substanzen bewirkten Circumpolarisation zu Grunde liegt, geht schon aus der von Pasteur entdeckten Beziehung derselben zu der Krystallbildung dieser Stoffe hervor. Merkwürdig erscheint es hier, dass diese physikalische Gruppierung so verschiedene chemische Beständigkeit zeigt. Die geringsten chemischen Actionen lassen das Drehungsvermögen des Zuckers schwinden, die Spannungen, welche im Zuckermolecüle selbst liegen, zerstören bei der Gährung dasselbe vollständig; im Gegensatze hierzu sehen wir den circumpolarisirenden Atomcomplex, der sich in der Choloïdinsäure befindet, trotz mannigfaltiger chemischer Aenderung dieser Säure, als Glyco-Taurocholsäure, Cholalsäure, Dyslysin seinen Zusammenhang behalten und in jener Eigenschaft nur wenig, wenn überhaupt modificirt. Nimmt man an, dass in der Glyocholsäure und Taurocholsäure nur derselbe Atomcomplex die Drehung bewirkt, wie in der Choloïdinsäure, so wird diese Annahme durch die obigen Untersuchungen nur unterstützt. 100 Ccm. der ersten Lösung von Tauro- und Glyocholsäure enthielt der Rechnung nach in diesen gepaarten Säuren 3,463 Grmm. Choloïdinsäure. Die spec. Drehung derselben wurde =  $31^{\circ},3$  gefunden bei röthlicher Färbung derselben, hiernach würden 3,463 Grmm., in 100 Ccm. gelöst, bei

200 Mm. dicker Schicht  $2^{\circ},2$  drehen, und diese Drehung wurde im rothen Lichte beobachtet. Die 2te Lösung enthielt in 100 Ccm. 5,945 Choloïdinsäure in der Glyco- und Taurocholsäure zusammen, ihre Drehung musste bei der obigen spec. Drehung der Choloïdinsäure in 200 Mm. dicker Schicht  $= +3,8$  sein, auch hiermit stimmt die Beobachtung im rothen Lichte vollständig und es ergibt sich somit 1) dass die spec. Drehung der Choloïdinsäure für gelbes Licht etwas höher liegt, als aus den Beobachtungen jener gefärbten Lösungen sich direct ergab, 2) dass eine Schicht Choloïdinsäure für sich ausreicht, die Drehung zu erklären, welche die Schwingungsebene polarisirten Lichtes durch eine Schicht Glyco- und Taurocholsäure erfährt, in welcher jene Schicht Choloïdinsäure als enthalten angesehen werden kann.

Obwohl es nun wahrscheinlich ist, dass die Gruppierung der Atome, welche in der Choloïdinsäure die Rechtsdrehung bewirkt, ungeändert bleibt, wenn diese Atomgruppe durch Paarung mit anderen physikalisch differenten Atomgruppen zu Glycocholsäure und Taurocholsäure zusammentritt, so lässt sich dies doch nicht erweisen, da es immer noch denkbar bleibt, dass aus den Verhältnissen der Elasticitätsaxen in den Atomgruppen dieser Säuren dieselbe Drehung resultirt, wie aus denen der jenen Säuren entsprechenden Choloïdinsäure.

Von weiteren Zersetzungsproducten der Choloïdinsäure oder des Dyslysin habe ich nur noch die Lösung des durch trockene Destillation erhaltenen aromatisch riechenden flüchtigen Oels in absolutem Alkohol untersucht. Die Lösung war sehr gefärbt, jedenfalls wäre aber das hindurchtretende Licht noch kräftig genug gewesen, um eine stärkere Drehung unterscheiden zu lassen. Es wurde aber keine Drehung wahrgenommen; der die Drehung bewirkende Atomencomplex scheint somit durch die trockene Destillation zerstört zu werden.

## 5. Cholalsäure.

Durch 12stündiges Kochen mit heiss concentrirtem Barytwasser im Glaskolben wurde aus Glycocholsäure Cholalsäure dargestellt, durch Salzsäure der cholalsäure Baryt zersetzt, mit Wasser ge-

waschen, in Alkohol gelöst. Die eine Portion wurde durch Thierkohle entfärbt, die andere Portion war an sich nur sehr schwach gelblich gefärbt und ich unterliess daher die Entfärbung mit Kohle, da ich mich einerseits überzeigte, dass ein nicht unbedeutender Verlust an dieser Säure bei dieser Reinigung trotz allen Waschens mit Alkohol unvermeidlich war und andererseits beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Wasserbade doch stets eine etwas dunklere Färbung wieder eintrat. Die 1ste (mit Kohle entfärbte) Lösung gab bei 100 Mm. dicker Flüssigkeitsschicht im Ventzkeschen Apparate untersucht eine Drehung =  $+1,9$  Scalentheile. 16,6 Ccm. dieser Lösung gaben über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0,593 Grmm. festen Rückstand und dieser beim Verbrennen keine Asche. 100 Ccm. der Lösung enthielten hiernach 3,57 Grmm. Cholalsäure.

Die 2te Lösung gab im Mitscherlichschen Apparate in 200 Mm. dicker Schicht im rothen Lichte geprüft eine Drehung =  $+2^{\circ},3$ . Von dieser Lösung wurden 15 Ccm. auf leicht erwärmtem Sandbade, dann bei  $120^{\circ}$  mehrere Stunden lang getrocknet. Es blieb 0,7028 Grmm. fast aschefreier Rückstand. Sonach enthielten 100 Ccm. dieser Lösung 4,685 Grmm. Cholalsäure.

Aus diesen beiden Bestimmungen berechnet, ergibt sich die spec. Drehung der Cholalsäure =  $+24^{\circ},55$  für rothes und =  $+27^{\circ},66$  für gelbes Licht.

Es erscheint im Vergleich mit der Choloëdinsäure gewiss auffallend, dass die Cholalsäure ungefähr dasselbe spec. Drehungsvermögen zeigt, als die Taurocholsäure, und ein niedrigeres, als die Glycocholsäure. Man kann hiernach nicht annehmen, dass derselbe Atomencomplex in der Cholalsäure vorhanden sei, als in den gepaarten Gallensäuren. Durch das Kochen mit Alkalien scheint bei der Abtrennung der Paarlinge zugleich eine weitere Aenderung in der physikalischen Constitution des Drehung bewirkenden Atomaggregates vor sich zu gehen. Man könnte auf die Vermuthung kommen, dass die von mir benutzte Cholalsäure nicht rein gewesen sei; sie zeigte aber keinen Stickstoffgehalt beim Erhitzen mit Natronkalk, krystallisirte gut nach Abscheidung aus der alko-

holischen Lösung und war in nicht unbedeutender Menge in Aether, sehr schwer in Wasser löslich.

## 6. Säuren der Schweinegalle.

Strecker hat bekanntlich aus der Schweinegalle durch Fällern derselben mittelst concentrirter Salzlösungen eine Säure an Natron gebunden isolirt, welche den Säuren der Menschen-, Rinder- u. s. w. Galle nahe steht, aber durch etwas grösseren C.gehalt und ebensoviele geringeren O.gehalt sich von ihnen unterscheidet. Nach dem von Strecker angegebenen Verfahren wurde durch schwefelsaures Natron aus einer Portion Schweinegalle dieses Natronsalz gefällt, sorgfältig mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Filter getrocknet, dann mit absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt, verdunstet und nochmals mit etwas absolutem Alkohol aufgenommen, dann ein bedeutender Ueberschuss von Aether darauf gegossen und einige Wochen in verschlossener Flasche das Gemenge stehen gelassen. Durch den Aether war das Natronsalz der Hyoglycocholsäure in öligen Tropfen gefällt, welche sich binnen dieser Zeit nicht in Krystalle umwandelten. Nach Abgiessen des Aethers wurde der Niederschlag in absolutem Alkohol gelöst; die Lösung zeigte kaum bemerkbare gelbe Färbung. Bei der Untersuchung im polarisirten Lichte bewirkte diese Lösung durchaus keine Aenderung in der Lage der Polarisationssebene, obwohl sie sehr concentrirt war. Sie wurde nun mit Salzsäure versetzt und nach einigen Minuten wieder untersucht. Im gelben Lichte im Ventzkeschen Apparate gab die Lösung jetzt bei 100 Mm. dicker Flüssigkeitsschicht eine Drehung  $= +1,2$  Scalentheile. Diese Drehung war nach einigen Tagen beim ruhigen Stehen der Lösung in verschlossener Flasche auf  $+0,4$  Scalentheile gesunken. Da diese Lösung in 100 Ccm. 10,855 Grmm. Hyoglycocholsäure enthielt (10 Ccm. hinterliessen 1,0855 Grmm.), so würde die anfängliche spec. Drehung  $= +5^{\circ},86$ , die spätere  $= +1,95^{\circ}$  \*) sein.

\*) Jeder Theil der Scala auf den Compensatoren im Ventzke-Soleilschen Apparate beträgt 0,01 der spec. Drehung des Harnzuckers. Die spec. Drehung des Zuckers ist hier  $= +53^{\circ}$  angenommen. Man berechnet danach die

Durch halbstündiges Kochen dieser Säure mit starker Salzsäure, Auslaugen der harzigen gebildeten Masse mit Wasser, Lösen in Alkohol, Entfärben mittelst Thierkohle, Eindampfen zur Trockne und abermaliges Lösen in wenig Alkohol wurde eine Lösung erhalten, welche im gelben Lichte um  $+1,2$  Scalentheile (Ventzke) bei 100 Mm. dicker Flüssigkeitsschicht drehte und diese Drehung blieb constant. 20 Ccm. von der Lösung gaben, bei  $130^{\circ}$  anhaltend getrocknet, 0,5385 trocknen, aber auch braungefärbten Rückstand; hiernach enthielten 100 Ccm. der Lösung 2,6925 Grmm. dieser Gallensubstanz (Hyocholeöidinsäure) und die spec. Drehung der letzteren würde  $= +23^{\circ},62$  sein.

Die eigenthümlichen Säuren der Schweinegalle zeigen somit in ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht bedeutende Unterschiede von den gewöhnlichen Gallensäuren, und bieten nicht die einfachen und constanten Verhältnisse, welche sich bei den letzteren herausgestellt haben. Ich glaube nach diesem optischen Verhalten annehmen zu dürfen, dass die Schweinegallensäuren complicirtere Zusammensetzung haben, als die Glyco- und Taurocholsäure und werde diesen Gegenstand genauer untersuchen.

Aus diesen Untersuchungen würden hauptsächlich folgende Ergebnisse resultiren:

1. Die sämmtlichen untersuchten Gallensubstanzen zeigen Circumpolarisation.

2. Die spec. Drehungen, welche die obigen Beobachtungen ergeben, sind:

	rothes Licht	gelbes Licht
für Cholesterin . .	$-27^{\circ},5$	$-34^{\circ},0$
- Choleöidinsäure . .	$+31^{\circ},3$	$+38^{\circ},8$
- Cholalsäure . .	$+24^{\circ},6$	$+27^{\circ},7$
- Taurocholsäure . .	$+24^{\circ},9$	$+25^{\circ},3$
- Glycocholsäure . .	$+27^{\circ},2$	$+29^{\circ},3$
- Hyoglycocholsäure .	?	$+2^{\circ},0$
- Hyocholeöidinsäure .	?	$+23^{\circ},6$

spec. Drehung einer gelösten Substanz, indem man die bei 100 Mm. dicker Schicht beobachtete Drehung durch den Gehalt der Lösung an jener Substanz in Grammen für 100 Ccm. dividirt und den Quotient mit  $53^{\circ}$  multiplicirt.

3. Die Hyoglycocholsäure in Verbindung mit Natron zeigte keine Drehung; die übrigen Säuren wurden in ihrem Drehungsvermögen durch die Verbindung mit Alkali nicht beeinträchtigt.

4. Die durch schmelzendes Kali aus Dyslysin erhaltene Choloïdinsäure zeigte nahezu dasselbe Drehungsvermögen, wie die natürliche Choloïdinsäure.

5. Die Glycocholsäure und Taurocholsäure drehen die Polarisationssebene ebenso stark, als die in ihnen enthaltene Choloïdinsäure, stärker aber als die aus ihrer Spaltung erhaltene Cholalsäure.

---

## VI.

### Die Pestfrage in Aegypten.

---

Am Beginne des verflossenen Sommers brachten die Zeitungen Nachricht von einer in und um Bengasi herrschenden Epidemie. Die Berichte lauteten so beunruhigend, dass sich die türkische Regierung veranlasst sah, eine aus 2 Sanitätsärzten bestehende Commission von Constantinopel an Ort und Stelle zu senden. Mit Schrecken vernahm man, dass die Commission die Krankheit für nichts anderes, als die orientalische Pest erklärte, einen Gast, den man längst verschollen und begraben glaubte. Der Schrecken wuchs, als die Kunde einlief, dass auch in dem für die Handelswelt ungleich wichtigeren Aegypten Pestfälle vorgekommen seien. Sogleich wurden in allen Mittelmeerhäfen die strengsten Quarantänemaassregeln in Thätigkeit gesetzt, Briefe durchstochen, geräuchert und erbrochen, die ankommenden Schiffe mit Mannschaft, Passagieren und Ladung in Contumaz gestellt, der Handel mehrere Monate hindurch in Fesseln geschlagen, bis man sich endlich in die Ohren flüsterte, — es sei eigentlich eine „Taren-Nachricht“ gewesen.