

Acta Medica Okayama

Volume 6, Issue 1

1938

Article 16

OKTOBER 1938

Beitrage zur Kenntniss der Fischgalle, Die
Galle des
〟Kawahagi〝(Monacunthus
cirrhifer) und 〟Mebaru
i〝-Fisches (Sebastodes inermis).

Hidezo Ashikari*

Chai Heung Kim[†]

Tai Sihk Sih[‡]

*Okayama University,

[†]Okayama University,

[‡]Okayama University,

Aus dem Biochemischen Institut Okayama
(Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu).

**Beiträge zur Kenntnis der Fischgalle.
Die Galle des „Kawahagi“-(*Monacanthus cirrhifer*) und
„Mebaru“-Fisches (*Sebastodes inermis*).**

Von

Hidezo Ashikari, Chai Heung Kim u. Tai Sihk Sih.

Eingegangen am 18. Juni 1938.

Seit Jahren wurde eine Anzahl von Fischgallen von mehreren Autoren¹⁾ im hiesigen Institut untersucht, einerseits um die genetische Beziehung zwischen Gallensäure und Nahrungsbestandteilen festzulegen, andererseits um den Bildungsmechanismus der Gallensäure im Organismus klarzustellen. Dabei wurden in den meisten Fischgallen Cholsäure und Chenodesoxycholsäure in wechselnden Mengenverhältnissen mit Taurin gekuppelt vorgefunden.

Nun haben wir uns in vorliegendem Versuch mit der Untersuchung der Galle des „Kawahagi“- und „Mebaru“-Fisches beschäftigt und die folgenden Ergebnisse gewonnen.

Fischart	Gallenmenge cc	Cholsäure g	Chenodesoxycholsäure g
Kawahagi	300	4.0	0.12
Mebaru	240	3.8	0.21

Beschreibung der Versuche.

1. Die Galle des „Mebaru“-Fisches.

240 cc muzinfreie Galle wurden mit 36 g Kaliumhydroxyd im Autoklav bei 160° 8 Stunden lang hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wurde durch Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure eine Fällung

H. Ashikari, C. H. Kim u. T. S. Sihn: Beiträge zur Kenntnis d. Fischgalle. 137

erhalten. Diese Fällung wurde in einer 2%igen Ammoniaklösung gelöst und unter Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure ausgeäthert; die dabei ungelöst gebliebene Fraktion wurde nochmals in Ammoniak gelöst und unter Ansäuerung ausgeäthert. Diese Operation wurde noch mehrere Male wiederholt, wodurch die Gallensäure fast vollständig in Äther übergegangen war. Der vereinigte Ätherauszug wurde mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei eine Kristallisation auf dem Boden des Gefäßes auftrat, die sich allmählich vermehrte. Die darüber stehende Ätherlösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit erneuertem Äther gut gewaschen. Der Rückstand wurde als Cholsäurefraktion, die Ätherlösung als Chenodesoxycholsäurefraktion behandelt.

1. Chenodesoxycholsäurefraktion. Diese Fraktion wurde auf dem Wasserbade verdampft und mit Petroläther 3 Mal umgerührt, um sie von Cholesterin und Fettsäuren zu befreien. Der Rückstand wurde nach Abdampfen des zurückgebliebenen Petroläthers in verdünnter Ammoniaklösung gelöst und unter Erwärmen mit einer 10%igen Bariumchloridlösung versetzt.

Chenodesoxycholsäure. Die dabei abgeschiedene Fällung (2.1 g) wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nadeln. Aus dem Bariumsalz wurde über Natriumsalz eine amorphe freie Säure (0.21 g) erhalten. Diese Säure ist aus allen Lösungsmitteln schwer krystallisierbar. Schmelzpunkt 118–120°. *Liebermann-Reaktion*: violettrot.

Spezifische Drehung: 51.2 mg Subst. in 10 cc absolutem Alkohol.

$l = 2 \text{ dm}, \alpha = +0.11^\circ, [\alpha]_D^{20} = +10.04^\circ.$

Aus dem Filtrat der Bariumfällung wurde durch Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure eine ziemliche Menge eines Niederschlags gewonnen, der mit der Cholsäurefraktion vereinigt wurde.

Dehydrochenodesoxycholsäure. 0.11 g freie Säure wurden in 1.5 cc Eisessig mit Chromsäure-Eisessiglösung (0.1 g CrO_3 in Eisessig) oxydiert. Die so erhaltene Ketosäure wurde mit einer 5%igen Soda-lösung gekocht und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die getrocknete Fällung wurde in 10 cc absolutem Alkohol unter Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Der dabei erhaltene Äthylester wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom Schmelzpunkt 133–134°. *Liebermann-Reaktion*: keine Verfärbung. Er zeigte mit reinem Chenodesoxycholsäureäthylester keine Schmelzpunktdepression.

3.932 u. 3.954 mg Subst. 10.813 u. 10.833 mg CO_2 , 3.506 u. 3.452 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4$	Ber. C 74.95,	H 9.68.
	Gef. C 75.00 u. 74.72,	H 9.98 u. 9.77.

Aus dem Petrolätherauszug wurde das Cholesterin (0.3 g) nach Entfernung der Fettsäuren durch Schütteln mit einer 5%igen Soda-lösung erhalten. Blättchen vom Schmelzpunkt 145 - 146°.

Spezifische Drehung: 66.4 mg Subst. in 10 cc Äther. $l = 2$ dm, $\alpha = -0.408^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -30.72^\circ$.

3.906 u. 3.846 mg Subst.: 11.974 u. 11.811 mg CO₂, 4.104 u. 4.040 mg H₂O.

C₂₇H₄₆O Ber. C 83.85, H 12.00.
 Gef. C 83.61 u. 83.76, H 11.76 u. 11.75.

2. Cholsäurefraktion. Diese Fraktion (3.8 g) wurde aus Essig-ester oder Alkohol umkristallisiert. Tetraeder vom Schmelzpunkt 198 - 199°. Der Kristall zeigte *Mylius*sche und *Hammarsten*sche Reaktion und mit reiner Cholsäure keine Schmelzpunktdepression.

Spezifische Drehung: 73.95 mg Subst. in 10 cc absolutem Alkohol $l = 2$ dm, $\alpha = +0.56^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +37.52^\circ$.

3.840 mg Subst.: 9.956 mg CO₂, 3.416 mg H₂O.

C₂₄H₄₀O₅ Ber. C 70.53, H 9.87.
 Gef. C 70.71, H 9.95.

Der Methylester der Säure wurde mittelst ätherischer Diazomethanolösung hergestellt und aus Methanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Keine Schmelzpunktdepression mit reinem Cholsäuremethylester.

Aus dem von den beiden Gallensäuren befreiten Filtrat wurden 0.12 g Taurin nach *Hammarsten* erhalten, welches in Wasser leicht, in Alkohol dagegen kaum löslich ist und sich gegen 300° zersetzt.

2. Die Galle des „Kawahagi“-Fisches.

Muzinfreie eingedickte Galle, die ursprünglich 300 cc betrug, wurde in 250 cc einer 10%igen Kalilauge im Autoklav 6 Stunden lang bei 130 - 140° hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde in fast gleicher Weise wie vorher verarbeitet und aus den entsprechenden Fraktionen wurden Cholsäure, Chenodesoxycholsäure und daneben Cholesterin und Taurin gewonnen.

1. Cholsäure. Aus dem ätherischen Auszug schied sich die Säure kristallinisch und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 4.0 g. Tetraeder vom Schmelzpunkt 198°. Keine Schmelzpunktdepression mit reiner Cholsäure.

Spezifische Drehung: 0.240 g in 10 cc absolutem Alkohol. $l = 2$ dm, $\alpha = +0.88^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +36.7^\circ$.

Titration: 50.3 mg Subst. verbrauchten 1.23 cc N/10 NaOH.

Äquivalent für C₂₄H₄₀O₅ Ber. 408 Gef. 409.

5.201 u. 5.011 mg Subst.: 13.393 u. 12.916 mg CO₂, 4.578 u. 4.366 mg H₂O.

$C_{24}H_{40}O_5$ Ber. C 70.53, H 9.87.
Gef. C 70.23 u. 70.30, H 9.85 u. 9.75.

Sie zeigte *Myliussche* sowie *Hammarstensche* Reaktion.

Methylester der Säure. Der mittelst ätherischer Diazomethanlösung hergestellte Ester wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 152° .

5.213 u. 5.015 mg Subst.: 13.879 u. 13.333 mg CO_2 , 4.379 u. 4.257 mg H_2O .

$C_{25}H_{42}O_5$ Ber. C 72.59, H 9.48.
Gef. C 72.61 u. 72.51, H 9.40 u. 9.50.

2. Chenodesoxycholsäure. Das von Cholsäure befreite ätherische Filtrat wurde abgedampft, nach der Entfernung der Fettsäure mittelst Petroläther in verdünntem Ammoniak gelöst und mit einer 10%igen Bariumchloridlösung ausgefällt. Das Bariumsalz wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die über Natriumsalz hergestellte freie Säure schmilzt gegen 120° und zeigt violettrote *Liebermannsche* Reaktion.

Spezifische Drehung: 0.052 g in 10 cc absolutem Alkohol. $l = 2$ dm, $\alpha = +0.11^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +10.59^\circ$.

Dehydrochenodesoxycholsäure. 0.12 g freie Säure wurden wie vorher mit Chromsäurelösung oxydiert. Die dabei erhaltene Ketsäure kristallisiert sich in Schuppen vom Schmelzpunkt 152° .

Der auf die übliche Weise hergestellte Äthylester schmilzt bei 133° und zeigt mit reinem Dehydrochenodesoxycholsäureäthylester keine Schmelzpunktdepression.

5.001 u. 5.110 mg Subst.: 13.739 u. 14.013 mg CO_2 , 4.290 u. 4.388 mg H_2O .

$C_{26}H_{40}O_4$ Ber. C 74.94, H 9.68.
Gef. C 74.93 u. 74.80, H 9.60 u. 9.61.

3. Cholesterin. Aus der in Petroläther löslichen Fraktion wurden 0.6 g Cholesterin gewonnen. Tafeln vom Schmelzpunkt $145-146^\circ$.

Spezifische Drehung: 0.079 g Subst. in 10 cc Äther. $l = 2$ dm, $\alpha = -0.49^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -31.01^\circ$.

4. Taurin. Das Taurin wurde wie vorher aus der von beiden Gallensäuren befreiten Flüssigkeit erhalten. Zersetzungspunkt gegen 300° . Ausbeute 0.3 g. Es löst sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol dagegen nicht.

Literatur.

¹ S. Ikoma, J. of Bioch. 7, 205, 1927; T. Hosokawa, Okayama I. Z. Jg. 39, 311, 1927; T. Kobayashi, Okayama I. Z. Jg. 39, 923, 1927; K. Watanabe, J. of Bioch. 22,

140 H. Ashikari, C. H. Kim u. T. S. Sihh: Beiträge zur Kenntnis d. Fischgalle.

119, 1935; *T. Fukui*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 20, 1937; *N. Takeuti*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 319, 1937; *T. Ishihara*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 535, 1937; *T. S. Sihh* u. *C. H. Kim*, Arb. Med. Fakult. Okayama 6, 49, 1938; *T. S. Sihh* u. *K. Maeda*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 542, 1938 u. a.