

Acta Medica Okayama

Volume 5, Issue 4

1936

Article 8

OKTOBER 1938

Beitrag zur Kenntnis der Fischgalle. Die Galle des „Nibe“-fisches (*Nibe Mitsukurii*).

Tai Sihk Sih^{*}

Kenzi Maeda[†]

^{*}Okayama University,

[†]Okayama University,

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

**Beitrag zur Kenntnis der Fischgalle.
Die Galle des „Nibe“-fisches (*Nibea Mitsukurii*).**

Von

Tai Sihk Sihn und Kenzi Maeda.

Eingegangen am 22. Januar 1938.

Es ist bekannt, daß die Gallensäure je nach der Art der Tierpezies ganz verschieden ist. Was die Gallensäure der Fischarten betrifft, so wurden bis heute die Cholsäure¹⁾ und Chenodesoxycholsäure²⁾ als ihre Hauptbestandteile gefunden, die mit Taurin gepaart vorkommen.

Nun haben wir die Galle des „Nibe“-fisches — das Material wurde uns freundlicherweise von Herrn *H. W. Sihn* in Chosen (Korea) überlassen, wofür wir ihm hier unseren herzlichen Dank aussprechen möchten — untersucht und gefunden, daß die Galle des Nibe-fisches hauptsächlich aus Cholsäure und daneben aus einer kleinen Menge Chenodesoxycholsäure besteht, die beiden höchstwahrscheinlich mit Taurin gekuppelt vorkommen dürften.

Beschreibung der Versuche.

Die Gallenblase des Nibe-fisches ist pferdebohnen groß und enthält 3–5 cc gelblich grüne Galle. 280 cc der durch Alkohol von Muzin befreiten Galle wurden in üblicher Weise mit Kalilauge im Autoklav bei 130°–140° hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde unter Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure erschöpfend ausgeäthert, wobei zwischen beiden Schichten sich ein bräunlich verfärbtes Kristallsat abschied, welches als Cholsäurefraktion bearbeitet wurde. Die Ätherschicht wurde mit verdünnter Ammoniaklösung geschüttelt und in zwei Fraktionen geteilt. Aus der Ätherfraktion wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels Kristalle erhalten, welche aus Alkohol umkristallisiert und als Cholesterin erwiesen wurden. Ausbeute 0.02 g.

Die ammoniakalische Fraktion wurde nach Verjagen des verbleibenden Äthers unter Zusatz von Petroläther angesäuert und geschüttelt, um die Fettsäure zu entfernen. Dann wurde die Lösung wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht, von Petroläther abgedampft und unter weiterem Zusatz von Ammoniak mit 10%iger Bariumchloridlösung versetzt.

1. Chenodesoxycholsäure.

Die dabei abgeschiedene Bariumfällung wurde in Alkohol mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol umkristallisiert. Dabei wurden büschelförmige Nadelkristalle gewonnen. Dieses Bariumsalz wurde mit 5%iger Sodalösung umgekocht und vorsichtig mit Salzsäure ausgefällt. Die Fällung wurde abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Die getrocknete freie Säure betrug ca 0.15 g. Sie ist aus allen Lösungsmitteln nur schwer kristallisierbar. Bei *Liebermannscher* Reaktion zeigt sie eine tief violettrote Farbe. Spezifische Drehung: 0.049 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol, $l=2$ dm, $\alpha = +0.11^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +11.22^\circ$.

Dehydrochenodesoxycholsäure. 60 mg der freien Säure wurden in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Die dabei erhaltene Ketosäure wurde aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende Schuppen. Schmelzpt 152° . Sie zeigt mit reiner Dehydrochenodesoxycholsäure keine Schmelzpunktdepression.

Diese Ketosäure wurde mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure verestert. Der aus Alkohol mehrmals umkristallisierte Ester in Form von Nadelkristallen schmilzt bei 133°C . Er zeigt mit reinem Dehydrochenodesoxycholsäureäthylester keine Schmelzpunktdepression.

5.249 mg Subst.: 14.417 mg CO_2 , 4.630 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4$ Ber. C 74.94 H 9.69

Gef. C 74.91 H 9.87.

2. Cholsäure.

Das obenerwähnte Cholsäurekristallisat wurde in verdünnter Ammoniaklösung gelöst und mit 10%iger Bariumchloridlösung versetzt, wobei sich eine geringe Fällung absetzte. Das von der Fällung abgesaugte Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und abgesaugt. Rohe Ausbeute 5.2 g. Die Säure wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert; Tetraeder vom Schmelzpunkt 198° . Sie zeigte die *Myliusche* sowie die *Hammarstense* Reaktion. Spezifische Drehung: 0.100 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol, $l=2$ dm, $\alpha = +0.74^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +37.0^\circ$.

Titration: 56.6 mg Substanz verbrauchten 1.38 cc N/10 NaOH.

Äquivalent für $C_{24}H_{40}O_5$ Ber. 408, Gef. 408.

5.132 mg Subst.: 13.240 mg CO_2 , 4.418 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_5$ Ber. C 70.53 H 9.87

Gef. C 70.36 H 9.63.

Der Methylester der Säure wurde mit ätherischer Diazomethanlösung hergestellt und aus Methanol mehrmals umkristallisiert. Er schmilzt bei 152° und zeigt mit reinem Cholsäuremethylester keine Schmelzpunktdepression.

5.060 mg Subst.: 13.422 mg CO_2 , 4.237 mg H_2O .

$C_{25}H_{42}O_5$ Ber. C 72.59 H 9.48

Gef. C 72.34 H 9.37.

Aus dem von den Gallensäuren befreiten Hydrolysat wurde Taurin nach *Hammarsten* gewonnen. Ausbeute ca 0.6 g. Prismen vom Zersetzungspunkt 305° . Es ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Alkohol.

Literatur.

¹ *Ikoma, S.*, J. of Bioch. 7, 205, 1925; *Hosokawa, T.*, Okayama-Igakkai-Zasshi Nr. 446, 311, 1927; *Kobayashi, T.*, Ebenda Nr. 449, 923, 1927 usw. — ² *Watanabe, K.*, J. of Bioch. 22, 119, 1935; *Fukui, T.*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 201, 1937; *Takeuti, N.*, Ebenda 5, 319, 1937.