

Acta Medica Okayama

Volume 5, Issue 2

1936

Article 6

JUNI 1937

Beitrage zur Kenntniss der Fischgalle. Die
Galle des “Masu”-Fisches (*Salmo milttschish*
Walbaum) und des ”Aigo”-Fisches (*Siganus*
fuscescens Hauttyn).

Tomoyasu Fukui*

*Okayama University,

Copyright ©1999 OKAYAMA UNIVERSITY MEDICAL SCHOOL. All rights reserved.

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

**Beiträge zur Kenntnis der Fischgalle.
Die Galle des „Masu“-Fisches (*Salmo milktschish*
Walbaum) und des „Aigo“-Fisches (*Siganus*
fuscescens Hauttyn).**

Von

Tomoyasu Fukui.

Eingegangen am 4. November 1936.

Seit Jahren sind mehrere Autoren mit der Untersuchung der Galle verschiedener Tieren beschäftigt, um den Zusammenhang zwischen Nahrung und Gallensäure festzustellen. Soweit heute bekannt ist, hat ein Tier je nach der Art der Tiergattung ganz verschiedene Gallensäure in der Galle.

Was die Gallensäure der Fischgalle anbetrifft, so soll die Fischgalle nach *Bensch*¹⁾ und *Strecker*²⁾ bei Berücksichtigung ihres reichlichen Schwefelgehaltes, Taurocholsäure enthalten. Es sind deshalb viele Autoren mit der Untersuchung der Galle verschiedener Fische beschäftigt. Von *Hammarsten*³⁾ und *Oikawa*⁴⁾ wurde in der Haifischgalle Scymnolschwefelsäure gefunden. Andererseits soll nach *Ikoma*⁵⁾, *Hosokawa*⁶⁾, *Shoda*⁷⁾, *Kobayashi*⁸⁾, *Teraoka*⁹⁾, *Hatakeyama* u. *Okamura*¹⁰⁾ und *Tsuji* u. *Higashi*¹¹⁾, die Galle der meisten Fische hauptsächlich Taurocholsäure enthalten, während nach *Watanabe*¹²⁾ die Mugilgalle Chenodesoxycholsäure enthalten soll, die vorher bei Gänsegalle von *Windaus*¹³⁾, bei Menschengalle von *Wieland*¹⁴⁾ und bei Hühnergalle von *Yonemura*¹⁵⁾ entdeckt wurde.

Nun habe ich diesmal die Galle des „Masu“- und des „Aigo“-Fisches untersucht und gefunden, daß in der „Masu“-Fischgalle hauptsächlich Taurocholsäure vorkommt und die Galle des „Aigo“-Fisches hauptsächlich aus Taurocholsäure und Taurochenodesoxycholsäure besteht.

Experimenteller Teil.

Ungefähr 50 cc muzinfreie Galle des „Masu“-Fisches und ca. 100 cc des „Aigo“-Fisches wurden mit Kalilauge gut verseift, nach

der Neutralisierung filtriert und mit verdünnter Salzsäure vollständig gefällt. Diese Fällung wurde nach dem Trocknen mit Äther über Nacht digeriert. Die in Äther unlösliche Fraktion wurde in Ammoniak gelöst und unter Erwärmung auf dem Wasserbad mit 10%iger Bariumchloridlösung gefällt, wobei bei der „Masu“-Fischgalle nur eine geringe Menge, bei der „Aigo“-Fischgalle eine beträchtliche Menge von Bariumsalzfällung gewonnen wurde.

Das ammoniakalische Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt. Diese Fällung wurde getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Hierbei schied sich ein schönes, sternförmig angeordnetes Aggregat von Nadeln ab, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Aus Alkohol krystallisierten sie in Tetraedern. Schmelzpt. 197–198°C. Die Ausbeute betrug bei „Masu“-Fischgalle 0.95 g und bei „Aigo“-Fischgalle 2.9 g. Die Säure schmeckt bittersüß und zeigt eine prachtvolle *Pettenköfersche*, *Myliussche* u. *Hammarstensche* Reaktion. Bei der Mischprobe mit reiner Cholsäure zeigt sie keine Schmelzpunktdepression.

Säure aus „Masu“-Fischgalle:

Spez. Drehung: 0.0529 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol, 2 dm,

$\alpha = +0.40$; $[\alpha]_D^{20} = +37.80^\circ$.

Titration: 56.7 mg Subst. brauchten 1.36 cc n/10 NaOH,

Aequivalent für $C_{24}H_{40}O_5$, Ber. 408.32

Gef. 416.91

5.012 mg Subst.; 12.970 mg CO_2 , 4.850 mg H_2O ,

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

Gef. C 70.60% H 10.00%

Säure I aus „Aigo“-Fischgalle:

Spez. Drehung: 0.0563 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol, 2 dm,

$\alpha = +0.43$, $[\alpha]_D^{20} = +37.30^\circ$.

Titration: 54.3 mg Subst. brauchten 1.32 cc n/10 NaOH,

Aequivalent für $C_{24}H_{40}O_5$ Ber. 408.32

Gef. 411.36

5.647 mg Subst.; 14.680 mg CO_2 , 4.846 mg H_2O

6.024 mg Subst.; 15.554 mg CO_2 , 5.208 mg H_2O

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

Gef. C 70.89% H 9.60%

C 70.42% H 9.67%

Der mit ätherischer Diazomethanolösung hergestellte Methylester der beiden Säuren krystallisiert in Nadeln. Er schmilzt bei 152°C und zeigt mit reinem Cholsäuremethylester keine Depression.

Diese sowohl aus „Masu“-Fischgalle, als auch aus „Aigo“-Fischgalle erhaltene Säure ist also zweifellos eine Cholsäure.

Säure 2 aus der „Aigo“-Fischgalle.

Die Bariumsalzfällung aus dieser Fischgalle wurde in verdünntem Alkohol gelöst und unter Entfärbung mit Tierkohle auf dem Wasserbad eingengt, wobei sich schöne, büschelförmige Nadelkrystalle abscheiden. Ausbeute ca. 1.2 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Krystall zur Analyse verwendet.

54.7 mg Subst.: 0.014 g BaSO₄.

(C ₂₄ H ₃₉ O ₄) ₂ Ba.	Ber.	Ba.	14.93 %
	Gef.	„	15.06 %

Die von Barium befreite Säure ist aus fast allen Lösungsmitteln schwer krystallisierbar und eine aus Essigester umkrystallisierte amorphe Säure schmilzt bei 106–108°. Sie zeigt *Pettenkofersche* Reaktion, aber keine *Hammarstensi* noch *Myliussche*. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure färbt die Säure sich anfangs violettrot, dann tief braunrot.

Spez. Drehung: 0.0634 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol, 2 dm,

$$\alpha = +0.13, \quad [\alpha]_D^{22} = +10.51^\circ.$$

Die mit Chromsäure bereitete Diketosäure krystallisiert in glänzenden Schuppen mit einem Schmelzp. von 152° und zeigt mit reiner Dehydrochenodesoxycholsäure keine Schmelzpunktdepression.

5.495 mg Subst.: 14.869 mg CO₂, 4.677 mg H₂O

C ₂₄ H ₃₆ O ₄	Ber.	C	74.10 %	H	9.34 %
	Gef.	C	73.80 %	H	9.52 %

Ein Äthylester der Säure wurde durch Kochen in Alkohol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure bereitet. Er krystallisiert in Nadeln mit einem Schmelzp. von 133° und zeigt mit reinem Dehydrochenodesoxycholsäureäthylester keine Schmelzpunktniedrigung.

Die aus „Aigo“-Fischgalle erhaltene zweite Säure ist also Chenodesoxycholsäure.

Aus den von der Gallensäure befreiten beiden Hydrolysaten wurde nach der bekannten Methode von *Salkowski* ein in Prismen krystallisiertes Taurin gewonnen. Der dabei erhaltene prismatische Krystall schmilzt bei 297°C und ist schwefel- und stickstoffhaltig, in Wasser leicht löslich, nicht aber in abs. Alkohol.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. *Honjo* in Präfektur Toyama für seine Materialbeschaffung der „Masu“-Fischgalle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur.

¹ *Bensch, A.*, Ann. d. Chem. 65, 194, 1848. — ² *Strecker, A.*, ebenda 70, 149, 1849. — ³ *Hammarsten, O.*, Z. Physiol. Chem. 24, 322, 1898. — ⁴ *Oikawa, S.*, J. of

Biochem. 5, 63, 1925. — ⁵ Ikoma, S., J. of Biochem. 7, 205, 1925. — ⁶ Hosokawa, T., Okayama Igakkai Zasshi 446, 311, 1927. — ⁷ Shoda, M., ebenda 447, 443, 1927. — ⁸ Kobayashi, T., ebenda 449, 923, 1927. — ⁹ Teraoka, M., J. of Biochem. 8, 341, 1928. — ¹⁰ Hatakeyama, T. u. Okamura, T., ebenda 9, 333, 1928. — ¹¹ Tsuji, K. u. Higashi, S., Arb. aus d. med. Fak. Okayama 1, 546, 1929. ¹² Watanabe, K., J. of Biochem. 22, 119, 1935. — ¹³ Windaus, A., Bohne, A. u. Schwarzkopf, E., Z. Physiol. Chem. 140, 167, 1924. — ¹⁴ Wieland, H. u. Revere, G., ebenda 140, 186, 1924. — ¹⁵ Yonemura, S., J. of Biochem. 6, 287, 1926 u. 8, 79, 1927.
