

# *Acta Medica Okayama*

---

*Volume 5, Issue 3*

1936

*Article 3*

JANUAR 1938

---

## Über die „Iwashi-Fisch“-Galle.

Nobuo Takeuti\*

\*Okayama University,

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

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut Okayama  
(Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu).

## Über die „Iwashi-Fisch“-Galle.

Von

**Nobuo Takeuti.**

*Eingegangen am 10. Mai 1937.*

Eine leicht und billig auswertbare und trotzdem biologisch vollwertige Eiweißquelle stellt die Sardine dar. Ein kleines getrocknetes Fischchen („Iwashi-Fisch“), der Sardine ähnlich, wird von uns gern mit Eingeweiden, also einschließlich der Gallenblase aufgenommen. Diese Gallenblase enthält natürlich unter anderem Gallensäure, welche bekanntlich physiologisch-chemisch eine wichtige Funktion hat.

In der Galle der meisten Fischarten<sup>1)</sup> ist hauptsächlich Cholsäure bzw. Taurocholsäure enthalten. Neuerdings hat man aber gefunden, daß in der Galle einiger Fischarten<sup>2)</sup> neben Cholsäure eine Chenodesoxycholsäure mit Taurin gebunden vorkommt, die den Hauptbestandteil der Vogelgallensäure<sup>3)</sup> ausmacht. Vom Standpunkt der vergleichenden Physiologie aus und weiter um die Beziehung zwischen Nahrungsbestandteilen und Gallensäure festzulegen, wurde die Gallensäure der „Iwashi-Fisch“-Galle untersucht. Es wurde dabei gefunden, daß sie der Hauptsache nach aus Chenodesoxycholsäure und Cholsäure besteht und zwar im Verhältnis von 6:1. Aus der hydrolysierten Galle wurden Cholesterin und Taurin isoliert, welches letzteres mit den beiden Gallensäuren gekuppelt als Taurogallensäure in der Galle vorkommen mußte.

## Beschreibung der Versuche.

Die Gallenblase von „Iwashi-Fisch“, *Engraulis japonicus* Temminck et Schlegel, ist ein sehr kleines Bläschen, was man daraus ersehen kann, daß 2500 Stück zusammen nicht mehr als 150 cc Galle enthielten. Die mit Alkohol von Muzin befreite Galle wurde über

40 Stunden lang mit 15 g Kaliumhydroxyd gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Hydrolysat unter Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure erschöpfend ausgeäthert.

Aus der wässrigen Mutterlauge wurde Taurin (ca 0.3 g) nach *Hammarsten*<sup>4)</sup> isoliert, eine in Wasser leicht lösliche und in Alkohol unlösliche Nadel vom Zersetzungspunkt über 300°.

Der einige Male mit Wasser gewaschene Ätherauszug wurde mit verdünnter Ammoniaklösung durchgeschüttelt. Die aetherische Schicht wurde mit Wasser gut gewaschen und abgedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und stehen gelassen, wobei ein Tafelkristall von 0.03 g gewonnen wurde.

Der zweimal aus Alkohol umkristallisierte Kristall schmilzt bei 145° und zeigt mit Cholesterin keine Mischschmelzpunktdepression. Näher identifiziert wurde er durch seine charakteristische Farbenreaktion, wie die *Salkowskische* und *Liebermannsche* Reaktion, und Dibromidbildung. Die Ammoniaklösung wurde unter Erwärmen mit 10%iger BaCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt.

### 1. Chenodesoxycholsäure.

Diese Bariumfällung wurde in Alkohol gelöst und unter Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure unter Petroläther einige Male geschüttelt. Diese Alkohollösung wurde mit verdünnter Barytlauge alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingengt und das dabei kristallisierte Bariumsalz wurde abfiltriert. Durch weiters Einengen wurde noch eine kleine Menge von Kristallen erhalten.

Ausbeute ca 1.8 g. Diese Kristalle wurden mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0.076 g Subst. : 0.0185 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ba Ber. 14.93 Ba Gef. 14.32 Ba.

Dieses Bariumsalz wurde mit Sodalösung umgeköcht und das von dem dabei entstandenen Bariumkarbonat abfiltrierte Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Diese freie Säure wurde gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie schmilzt unter Aufschäumen gegen 110° und zeigt eine charakteristische *Liebermannsche* Reaktion: anfangs rot, dann prachtvoll violettrot.

Spezifische Drehung: 0.0101 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol,

$l = 2 \text{ dm}, \alpha = +0.229^\circ, [\alpha]_{\text{D}}^{25} = +11.83^\circ.$

Titration: 80 mg Subst. verbrauchten 1.95 cc N/10 NaOH.

Äquivalent für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> Ber. 392 Gef. 410.

Dehydrochenodesoxycholsäure. 0.2 g Säure wurden in 2 cc Eisessig gelöst, mit Chromsäurelösung (0.1 g CrO<sub>3</sub> in Eisessig) oxydiert und nach 5 Stunden allmählich mit Wasser versetzt. Die dabei in

Schuppen kristallisierte Ketosäure (ca. 0.2 g) wurde abgesaugt; sie schmilzt unscharf bei 134°. Die aus Eisessig einige Male umkristallisierte Säure wurde in absolutem Alkohol unter Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden lang gekocht. Der in Nadeln kristallisierte Ester wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Schmelzpunkt 132.5°. Die Mischprobe mit reinem Dehydrochenodesoxycholsäureäthylester zeigt keine Schmelzpunktdepression.

5.218, 5.249 mg Subst.: 14.375, 14.417 mg CO<sub>2</sub>, 4.525, 4.630 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 74.95 H 9.68

Gef. „ 75.13 „ 9.70

„ 74.91 „ 9.87.

Die durch Hydrolyse des Esters gewonnene freie Säure schmilzt bei 153.5°C. Mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure färbt sie sich schwach gelb.

## 2. Cholsäure.

Die von der Bariumfällung abfiltrierte ammoniakalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich eine harzige, bräunlich gelbe Masse (0.6 g) absetzte. Nach dem Trocknen wurde die Masse in Essigester digeriert und stehen gelassen. Die dabei kristallisierte Säure (0.3 g) wurde filtriert und aus Alkohol dreimal umkristallisiert.

Sie schmilzt scharf bei 198° und der Mischschmelzpunkt mit reiner Cholsäure zeigte keine Depression. Sie ergab sowohl *Mylius-*sche als auch *Hammarstensi*che Reaktion.

Spezifische Drehung: 0.046 g Subst. in 10 cc abs. Alkohol,

l = 2 dm,  $\alpha = +0.34^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 36.95^\circ$ .

5.746, 5.221 mg Subst.: 14.926, 13.483 mg CO<sub>2</sub>, 5.214, 4.590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 70.53 H 9.87

Gef. „ 70.43 „ 9.84

„ 70.84 „ 10.13.

## Literatur.

<sup>1</sup> A. Bensch, Ann. 65, 194, 1848. — A. Strecker, Ann. 70, 149, 1849. — R. Hosokawa, Okayama-Igakkai-Zasshi Nr. 446, 311, 1927. — T. Hatakeyama u. T. Okamura, J. of Bioch. 9, 333, 1928. — S. Ikoma, J. of Bioch. 7, 205, 1927. — T. Kobayashi, Okayama-Igakkai-Zasshi Nr. 449, 923, 1927. — M. Shoda, Okayama-Igakkai-Zasshi Nr. 447, 443, 1927. — M. Teraoka, J. of Bioch. 8, 341, 1928. — K. Tsuji u. S. Higashi, Arb. a. d. Med. Fakult. Okayama 1, 546, 1928/30. — <sup>2</sup> K. Watanabe, J. of Bioch. 22,

119, 1935. — *T. Fukui*, Arb. Med. Fakult. Okayama 5, 201, 1937. — *D. Sin*, noch nicht veröffentlicht. — <sup>3</sup> *A. Windaus*, *A. Bohne* u. *E. Schwarzkopf*, Z. physiol. Chem. 140, 177, 1924. — *A. Windaus* u. *A. v. Schoor*, Z. physiol. Chem. 161, 143, 1926. — *S. Yonemura*, J. of Bioch. 6, 287, 1926/28 u. 8, 79. — <sup>4</sup> *O. Hammarsten*, Z. physiol. Chem. 32, 435, 1901.