

Acta Medica Okayama

Volume 7, Issue 3

1942

Article 4

JULI 1943

Beitrage zur Kenntniss der Raubvogelgalle. Die
Galle der Weihe (*Milvus lineatus lineatus*), der
Krahe (*Corvus coronoides japonensis*) und der
Elster (*Pica pica sericae*).

Yasuya Okasaki*

Kanzi Iwaki[†]

Tutomu Kanemitsu[‡]

*Okayama University,

[†]Okayama University,

[‡]Okayama University,

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

**Beiträge zur Kenntnis der Raubvogelgalle.
Die Galle der Weihe (*Milvus lineatus lineatus*),
der Krähe (*Corvus coronoides japonensis*)
und der Elster (*Pica pica sericae*).**

Von

**Yasuya Okasaki, Kanzi Iwaki
und Tutomu Kanemitsu.**

Eingegangen am 24. September 1942.

Vom Standpunkt der vergleichenden Physiologie aus und um den Zusammenhang zwischen den Nahrungsbestandteilen und der Gallensäure festzustellen, wurde bereits eine Reihe von Gallen verschiedener Tierspezies untersucht. Die Vogelgalle wurde aber dabei bisher noch sehr wenig in Betracht gezogen.

Chenodesoxycholsäure wurde in der Gänsegalle von *Windaus* (1924), in der Menschengalle von *Wieland* (1924), dann in der Hühnergalle von *Windaus* (1926) und von *Yonemura* (1937) festgestellt. Weiter wurde in der Hühnergalle von *Yamasaki* (1933), neuerdings in der Wildenten-, Hausenten- und Truthahngalle von *Ishihara* (1938) außer dieser Säure noch Cholsäure in kleinerer Menge vorgefunden.

Wir haben uns mit der Untersuchung einiger Arten von Raubvogelgalle beschäftigt und sind zu dem interessanten Ergebnis gekommen, daß die Galle der Weihe, Krähe und Elster hauptsächlich aus Chenodesoxycholsäure und zum kleineren Teile aus Cholsäure, die der Weihe besonders anstatt Cholsäure aus einer isomeren Cholsäure besteht, wie durch die folgende Tabelle veranschaulicht wird.

Vogelarten	Gallenmenge	Gallensäure		
		Chenodesoxy- cholsäure (Ba-salz)	isomere Cholsäure	Cholsäure
Weihe (Tobi)	60 cc	120 mg	50 mg	—
Krähe (Karasu)	40	300	—	8 mg
Elster (Kasasagi)	60	250	—	15

Y. Okasaki, K. Iwaki u. T. Kanemitsu : Beiträge zur Kenntnis d. Raubvogelgalle. 217

Die isomere Cholsäure zeigt eine positive *Hammarstensi* Reaktion und bei *Liebermanns*cher Reaktion eine braunrote Farbe mit Fluoreszenz. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie eine Dehydrosäure, die mit reiner Dehydrocholsäure keine Schmelzpunktdepression zeigt. Die isomere Cholsäure ist von Isocholsäure (*Ohta* 1939) und auch von Heterocholsäure (*Kanemitsu* 1942) verschieden.

Der Unterschied zwischen Cholsäure und isomerer Cholsäure beruht höchstwahrscheinlich auf der sterischen Verschiedenheit der einen HO-Gruppe, vielleicht der HO-Gruppe in der Stellung an C₃ des Cholsäuremoleküls. Daher möchten wir diese isomere Cholsäure als β -Cholsäure bezeichnen.

Beschreibung der Versuch.

1. Galle der Weihe.

Die Gallenblase der Weihe ist daumenkopfgroß, tief grünlichblau und enthält gegen Lackmus neutrale Galle. Die durch Alkohol von Muzin befreite Galle von 60 cc wurde mit Petroläther einige Male geschüttelt, um die fettigen Substanzen zu entfernen. Dann wurde die Galle auf dem Wasserbade eingeeengt, um sie von Petroläther sowie von Alkohol zu befreien. Die so behandelte Galle wurde 50 Stunden lang auf dem Sandbade mit 10%iger Kalilauge hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, die dabei abgeschiedene Fällung in 2%iger Ammoniaklösung gelöst und mit 10%iger Bariumchloridlösung versetzt, wobei sich eine gewisse Menge von Bariumsalzfällung abschied. Diese Fällung wurde nach einer Nacht filtriert und weiter in folgender Weise verarbeitet.

a) Chenodesoxycholsäure.

Die Bariumfällung wurde mit 5%iger Sodalösung auf dem Wasserbade umgekocht, dann vom abgeschiedenen unlöslichen Bariumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und abgesaugt. Die Fällung wurde wieder in 2%iger Ammoniaklösung unter Erwärmen bei 50–60° gelöst, dann mit einer 10%igen Bariumchloridlösung versetzt. Das dabei abgeschiedene Bariumsalz wurde in verdünntem Alkohol (60–70%) gelöst und auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei sich schöne Nadelkrystalle abschieden. Ausbeute 120 mg. Die Krystalle wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Diese freie Säure ist ein weißes amorphes Pulver und schmilzt bei 112–113°. Bei *Liebermanns*cher Reaktion färbt sie sich violettrot,

Diformylchenodesoxycholsäure:

60 mg Säure wurden in 10 cc Ameisensäure (80%) gelöst und auf dem Wasserbade 5 Stunden lang bei 95° erwärmt. Das dabei erhaltene Formylat wurde aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 182°. Ausbeute 30 mg. Sie zeigt bei der Mischprobe mit reiner Diformylchenodesoxycholsäure keine Schmelzpunktdepression.

3,540 mg Subst.: 9,045 mg CO₂, 2,950 mg H₂O.

C ₂₆ H ₄₀ O ₆	Ber.	C 69,64	H 8,93
	Gef.	„ 69,69	„ 9,10

b) Isomere Cholsäure.

Das von der Bariumsalzfällung befreite Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei eine kleine Menge von Fällung gewonnen wurde, mit Äther geschüttelt, der vereinigte Ätherauszug mit Wasser gut gewaschen und bei Zimmertemperatur durch Verdunstenlassen langsam vom Äther befreit, wobei sich weiße amorphe Krystalle abschieden. Die rohen abgesaugten Krystalle schmelzen bei 195–200°, sind in Äther verhältnismäßig schwer, in Alkohol, Methanol, Eisessig, Azeton und Chloroform leicht löslich und schwer krystallisierbar. Die Säure wurde aus Essigäther umkrystallisiert. Tafeln vom Schmelzpunkt 216°. Ausbeute 50 mg. Sie zeigt *Hammarstensi* Reaktion und färbt sich bei *Liebermanns*cher Reaktion anfangs orangerot, dann braunrot mit starker Fluoreszenz. Bei der Mischprobe mit reiner Cholsäure zeigt sie eine Schmelzpunktdepression und zwar schmilzt sie bei 192–200°. Sie wurde durch 1%ige alkoholische Digitoninlösung nicht gefällt und ist gegen Brom gesättigt.

4,040, 3,720 mg Subst.: 10,430, 9,620 mg CO₂, 3,545, 3,260 mg H₂O.

C ₂₄ H ₄₀ O ₅	Ber.	C 70,53	H 9,87
	Gef.	„ 70,41, 70,53	„ 9,82, 9,81

Dehydrocholsäure:

40 mg Säure wurden in 2 cc Eisessig gelöst und mit 5%iger Chromsäure-Eisessiglösung bei Zimmertemperatur oxydiert. Die dabei erhaltene Ketosäure wurde aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzpunkt 236°. Ausbeute 15 mg. Sie zeigt mit reiner Dehydrocholsäure keine Schmelzpunktdepression.

3,655 mg Subst.: 9,630 mg CO₂, 2,780 mg H₂O.

C ₂₄ H ₃₄ O	Ber.	C 71,59	H 8,51
	Gef.	„ 71,86	„ 8,51

2. Galle der Krähe.

Die Gallenblase der Krähe ist zeigefingerspitzen groß, gelblich-

grün. 40 cc Galle wurden in genau gleicher Weise wie vorher behandelt und daraus 300 mg Chenodesoxycholsäure als Bariumsalz und 8 mg Cholsäure gewonnen.

a) Chenodesoxycholsäure.

Die freie amorphe Säure schmilzt bei 115°. Bei *Liebermannscher* Reaktion färbt sie sich violettrot. Das hierbei in üblicher Weise erhaltene Formylat schmilzt bei 182–183°. Krystalle von Nadeln. Sie zeigt mit reiner Diformylchenodesoxycholsäure keine Schmelzpunktdepression.

4,350 mg Subst.: 11,075 mg CO₂, 3,575 mg H₂O.

C ₂₆ H ₄₀ O ₆	Ber.	C 69,64	H 8,93
	Gef.	„ 69,43	„ 9,05

b) Cholsäure.

Das von der Bariumsalzfällung befreite Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei eine gewisse Menge von Fällung gewonnen wurde. Diese wurde nach dem Trocknen erst aus Essigäther, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Oktaeder vom Schmelzpunkt 198°. Ausbeute 8 mg. Sie zeigt mit reiner Cholsäure keine Schmelzpunktdepression und positive *Mylius*sche sowie *Hammarsten*sche Reaktion.

4,210 mg Subst.: 10,875 mg CO₂, 3,725 mg H₂O.

C ₂₄ H ₄₀ O ₅	Ber.	C 70,53	H 9,87
	Gef.	„ 70,45	„ 9,90

3. Galle der Elster.

Die Gallenblase der Elster ist erbsengroß, gelblichgrün. 60 cc Galle wurden in genau gleicher Weise wie vorher verarbeitet, wodurch 250 mg Chenodesoxycholsäure als Bariumsalz und 15 mg Cholsäure gewonnen wurden.

a) Chenodesoxycholsäure.

Die freie Säure schmilzt bei 113–115°. Bei *Liebermannscher* Reaktion färbt sie sich violettrot. Das in üblicher Weise erhaltene Formylat schmilzt bei 181–183°. Krystalle von Nadeln. Sie zeigt mit reiner Diformylchenodesoxycholsäure keine Schmelzpunktdepression.

3,625 mg Subst.: 9,275 mg CO₂, 2,835 mg H₂O.

C ₂₆ H ₄₀ O ₆	Ber.	C 69,64	H 8,93
	Gef.	„ 69,78	„ 8,75

b) Cholsäure.

Die hier gewonnene Säure krystallisiert aus Alkohol in Oktaedern vom Schmelzpunkt 198°. Sie zeigt mit reiner Cholsäure keine Schmelzpunktdepression und eine positive *Mylius*sche sowie *Hammarsten*sche Reaktion.

220 Y. Okasaki, K. Iwaki u. T. Kanemitsu: Beiträge zur Kenntnis d. Raubvogelgalle.

3,585 mg Subst.: 9,280 mg CO₂, 3,145 mg H₂O.

C ₂₄ H ₄₀ O ₅	Ber. C 70,53	H 9,87
	Gef. „ 70,64	„ 9,75

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. *Kazuno* für seine freundliche Leitung und Unterstützung bei unserer Arbeit unseren herzlichen Dank aussprechen.

Literatur.

Ishihara, T. u. *Mori, T.*, Arb. Med. Fak. Okayama, 5, 538, 1938. — *Kanemitsu, T.*, J. of Bioch., 35, 1942, in Druck. — *Ohta, K.*, Z. Physiol. Chem., 259, 53, 1939. — *Yamasaki, K.*, J. of Biochem., 18, 323, 1933. — *Yonemura, S.*, J. of Biochem., 8, 79, 1927. — *Wieland, H.* u. *Reverey, G.*, Z. Physiol. Chem., 140, 186, 1924. — *Windaus, A.*, *Bohne, A.* u. *Schwarzkopf, E.*, Z. Physiol. Chem., 140, 167, 1924. — *Windaus, A.* u. *Schoor, A. V.*, Z. Physiol. Chem., 161, 143, 1926.