

Über die Wahrscheinlichkeit der Identität des Phylloerythrins und Cholehämamins.

Von
L. Marchlewski.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 6. Juni 1904.)

(Der Redaktion zugegangen am 20. September 1904.)

Unter den bekannten Farbstoffen, die in der Galle vorkommen, ist Cholehämatin der am wenigsten studierte, was seinen Grund darin hat, daß die Isolierung desselben auf große Schwierigkeiten stößt. Unsere diesbezüglichen Kenntnisse verdanken wir Hoppe-Seyler, Heysius und Cambell,¹⁾ MacMunn²⁾ und Gamgee.³⁾ Die ersteren untersuchten hauptsächlich das optische Verhalten des Cholehämamins, während Gamgee definitiv zeigte, daß frische Galle von Ochsen oder Schafen den Farbstoff als Chromogen enthält, welches unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft das Cholehämatin selbst liefert. Ich bin Herrn Prof. Dr. A. Gamgee F. R. S. zu Danke verpflichtet für den Hinweis auf das, allenfalls selten zitierte, Cholehämatin, sowie auch für den Gedanken, daß möglicherweise dieser Farbstoff mit dem von mir isolierten Phylloerythrin identisch ist, welches letztere als Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus zu betrachten ist. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle einen Passus des am 10. März dieses Jahres an mich gerichteten Briefes des Herrn Gamgee mitzuteilen: «I have always had the conviction that cholehaematin is not a derivative of haemoglobin but of chlorophyll and now after your work on phylloerythrine I am more persuaded than ever. It, I am sure, is a product of animal

¹⁾ Pflügers Archiv, Bd. IV, S. 540.

²⁾ The spectroscope in Medicine, London 1880.

³⁾ Die physiologische Chemie der Verdauung etc., Leipzig 1897, S. 346.

metabolic processes acting on chlorophyll, whereas it is quite possible that phylloerythrin and Schunck's scatoeyanin are products of the action of the digestive juices on chlorophyll. In the first place there is the fact that cholehaematin is only found in the bile of the herbivora, and so far as I know only in the bile of the sheep and ox. The bile of the horse does not contain it, though I have never had the chance of examining the bile of horses fed entirely on grass. It would be strange if of the grass eating animals the ox and the sheep were the only creatures whose bile contained it. In the second place there is a very remarkable resemblance between the spectrum of cholehaematin and that of your new body.

In the third place Mac-Munn who gave the name cholehaematin to the substance, because he believed it to be a derivative of haematin, found that the body when treated with sodium amalgam yielded a substance with a spectrum very closely resembling that of haematoporphyrin. In the light of your researches, it is infinitely probable that this was phylloporphyrine.

Die Absorptionsspektren der beiden genannten Farbstoffe sind in der That äußerst ähnlich, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Phylloerythrin in Chloroform (Marchlewski)	Cholehämatin (Mac-Munn und Gamgee)
Band I: $\lambda - 642 - 640$	Band I: $\lambda - 649$ (Zentrum)
» II: $\lambda - 606 - 581$	» II: $\lambda - 613 - 585$
» III: $\lambda - 577 - 557$	» III: $\lambda - 577,5 - 561,5$
» IV: $\lambda - 536 - 515$	» IV: $\lambda - 537 - 521,5$

Auf Grund dieser Ähnlichkeit der Spektren war es mir interessant, Phylloerythrin und Cholehämatin direkt zu vergleichen.

Der Inhalt mehrerer Gallenblasen von Schafen, welche ausschließlich mit frischem Grase gefüttert waren, wurde im Laufe von zwei Tagen der Wirkung der Luft ausgesetzt und sodann nach dem Verdünnen mit etwas Wasser direkt spektroskopisch untersucht. Bemerkte wurden vier Bänder. Das erste war sehr schlecht definiert, der mehr gebrochene Rand entspricht der Wellenlänge 635, die Lage des zweiten Randes zu

bestimmen, erwies sich undurchführbar, infolge der mehr oder weniger starken totalen Absorption der roten und orangen Strahlen. Das zweite Band entspricht den Wellenlängen λ — 611 — 585,5, das dritte λ — 577 — 563 und das vierte λ — 534,5 — 522.

Sodann wurden Chloroformauszüge der an der Luft oxydierten Gallen untersucht. Dieselben wurden ähnlich, wie Mac Munn vorging, dargestellt. Die Gallen wurden zunächst mit Essigsäure angesäuert, mit absolutem Alkohol versetzt, filtriert, und das Filtrat mit Chloroform extrahiert.

Der Chloroformextrakt besaß eine olivbraune Farbe mit rötlichem Stich. Der Vergleich dieser Lösung mit der von Phylloerythrin in Chloroform erwies, daß die Absorptionsspektren nahezu identisch sind. Folgende Bänder wurden in beiden Lösungen bemerkt.

Phylloerythrin	Cholehämatin
Band I: λ — 638 (Anfang des Bandes)	λ — 637 (Anfang des Bandes)
» II: λ — 604 — 582	λ — 603 — 580
» III: λ — 572 — 559	λ — 570 — 558
» IV: λ — 532 — 517	λ — 530 — 515

Die Bänder des Cholehämamins erscheinen dem Roth ein wenig näher gelegen zu sein, als die des Phylloerythrins. Nach ihrer Intensität können die Bänder in beiden Fällen in folgender Reihenfolge geordnet werden: III, II, IV, I, das erste Band ist das schwächste.

Aus obigem ist ersichtlich, daß die Ähnlichkeit der optischen Eigenschaften beider Farbstoffe in der Tat frappant ist. Es wurde aber auch ein Unterschied bemerkt, der vielleicht jedoch gegen die Identität des Cholehämamins mit dem Phylloerythrin nicht sprechen kann. Ich fand nämlich, daß obige Cholehämatinlösung außer den vorher erwähnten Bändern noch ein fünftes aufwies, welches den Wellenlängen λ — 504 — 484 entsprach. Mac-Munn bemerkte ein solches in den rohen Gallenlösungen, erwähnt es aber nicht bei der Besprechung des optischen Verhaltens der halbwegs gereinigten Cholehämatinchloroformlösung. Es ist daher ganz gut möglich, daß meine Cholehämatinlösung nicht so weit gereinigt war, wie die von Mac-Munn unter-

suchte, sie konnte beispielsweise Urobilin enthalten, welches in der genannten Region ein Band erzeugt.

Besonders gespannt war ich auf das Resultat der Untersuchung der Absorptionsverhältnisse beider Farbstoffe im Ultraviolett, da gerade die Absorptionen in dieser Region für die Blutfarbstoff- und Chlorophyllderivate äußerst charakteristisch sind. Phylloerythrin wird, wie ich bereits gezeigt habe,¹⁾ durch zwei Bänder charakterisiert, von denen das breitere und dunklere vor der k_{β} -Linie gelegen ist, während ein anderes schmäleres und schwächeres hinter derselben zu liegen kommt. Cholehämatin verursacht analoge Absorptionen, aber das dunklere und breitere Band befindet sich hinter der k_{β} -Linie. (Eine Reproduktion der erhaltenen Photographien findet sich meiner Mitteilung im Bull. intern. de l'Académie des Sciences de Cracovie, Juin 1904 beigelegt). Also auch hier finden wir kleine Differenzen, welche vielleicht auch nur durch Verunreinigungen verursacht werden.

Die Identität des Cholehämatis mit dem Phylloerythrin ist nach obigem höchst wahrscheinlich, aber nicht absolut sicher gestellt. Ein sicherer Beweis kann nur erbracht werden, wenn es gelingt, beide in reinem Zustande dargestellte Substanzen miteinander zu vergleichen. Die Aufgabe, das Phylloerythrin rein kristallinisch zu erhalten, ist von mir gelöst worden. Mit dem Cholehämatin wird sich diese Aufgabe viel schwieriger gestalten. So weit ich schätzen kann, wäre es nötig, Tausende von Schafgallen zu verarbeiten, um genügendes Material zu verschaffen — eine Aufgabe, die derzeit für mich unausführbar ist. Es soll jedoch versucht werden, durch Vermittelung von Gallen fisteln das nötige Material, unter Verwendung von nur wenigen Versuchstieren, zu verschaffen, wobei gleichzeitig die Abhängigkeit der Cholehämatinbildung von der Natur der Nahrung erforscht werden soll. Über die erhaltenen Resultate werde ich auch an dieser Stelle Mitteilung machen.

Krakau, im September 1904.

¹⁾ Bull. autent. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1903, p. 638.

