

Chemische Untersuchung des Inhalts einer Chyluscyste.

Von

O. Schumm.

Mit einer Tafel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Allgemeinen Krankenhauses
Hamburg-Eppendorf.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. September 1906.)

Kürzlich bot sich mir die Gelegenheit, den Inhalt einer Cyste zu untersuchen, die einem 49jährigen Manne auf der hiesigen chirurgischen Abteilung des Herrn Oberarzt Dr. KümmeU operativ entfernt worden war. Es handelte sich um eine kindskopfgroße Cyste, die ihren Ursprung vom Mesenterium nahm und zwar nicht weit vom Übergang des Duodenum und Jejunum. Die Ausschälung aus den sie umgebenden Mesenterialblättern gelang leicht. Der Patient wurde 1 Monat nach der Operation geheilt entlassen.¹⁾

Die Cyste enthielt etwa 1½ Liter rahmiger, fast rein weißer, schwach alkalisch reagierender Flüssigkeit, von der mir zur Untersuchung einige 100 ccm zur Verfügung standen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung fand ich neben zahllosen, verschieden großen Fettkügelchen charakteristische, aus dünnen, sechsseitigen Tafeln bestehende Krystalle, von denen die Flüssigkeit gleichmäßig durchsetzt war. (Siehe Fig. 1.) Diese Krystalle waren in Wasser, Alkohol, Äther unlöslich. Ihre Isolierung und Identifizierung soll später besprochen werden. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit war 0,988 g.

¹⁾ Herrn Dr. Hartwig, Assistenzarzt an der I. Chirurgischen Abteilung, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus, sowohl für die Überlassung des Cysteninhalts wie auch für die Mitteilung der Krankengeschichte.

Chemische Zusammensetzung.

In 1000 Teilen Flüssigkeit sind enthalten:

Trockensubstanz	397,62	Teile
Wasser	602,38	„
Rohfett (Ätherextrakt)	357,60	„
Fettsäuren (aus den Seifen)	4,30	„
Eiweißstoffe	19,74	„
Asche	9,23	„
Calcium	1,51	„

Die Flüssigkeit enthielt ferner eine kleine Menge von Albumosen. Dagegen ließen sich Leucin, Tyrosin, Traubenzucker nicht auffinden. In der Asche wurde neben Calcium qualitativ Kalium, Phosphorsäure sowie reichlich Chlornatrium nachgewiesen. Die Eiweißstoffe zeigten das allgemeine Verhalten des Globulins und Albumins. In der Flüssigkeit konnte ferner eine Superoxydase nachgewiesen und die Anwesenheit eines fettspaltenden Fermentes wahrscheinlich gemacht werden. Ein proteolytisches Ferment wurde dagegen nicht gefunden.

Zum Vergleich seien hier die Werte mitgeteilt, die Zdarek bei der Untersuchung des Inhalts einer Chyluscyste erhielt.

In 1000 Teilen Flüssigkeit:

Trockenrückstand	106	Teile
Ätherlösliches (hauptsächlich Neutralfett)	27	„
Eiweißstoffe	72	„
Asche	8	„
Zucker	0,5	„

Abscheidung des Fettes und der Krystalle.

Die Cystenflüssigkeit wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit Äther auf der Schüttelmaschine längere Zeit geschüttelt und dann in einen Scheidetrichter übergefüllt. Beim Stehenlassen bildeten sich in der Flüssigkeit drei Schichten: eine obere, ätherische, in der ein Teil der Krystalle suspendiert blieb; eine untere wässrige, die durch ausgeschiedene Eiweißstoffe milchig getrübt war und eine sehr krystallreiche Mittelschicht. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und zurückgestellt. Die übrige Flüssigkeit wurde mit einer neuen Portion Äther angeschüttelt, der Äther wieder abgetrennt und das ganze Ver-

fahren noch mehrmals wiederholt. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, filtriert und der krystallinische Filterrückstand aufgehoben. Das Filtrat wurde durch Destillation konzentriert und mit Wasser gewaschen. Nach völliger Klärung wurde die ätherische Lösung durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit. Den Rest entfernte ich, indem ich durch die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit unter gleichzeitiger Erwärmung einen Strom getrockneter Kohlensäure hindurchleitete. Der Kolbeninhalt wurde dann unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure auf 100° erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintrat, das Fett also trocken war.

Die beim Ausschütteln der Cystenflüssigkeit mit Äther verbliebene wässrige Schicht (=W) und die krystallreiche Mittelschicht wurden abgetrennt, letztere mit viel Wasser verdünnt und stark geschüttelt. Dabei sammelte sich eine beträchtliche Menge der Krystalle als Schaum an der Oberfläche an und konnte so abgehoben werden. Die Flüssigkeit lieferte nach starkem Schütteln weitere Portionen Krystalle als Schaum. In dieser Weise ließ sich die Hauptmenge der Krystalle vorläufig isolieren. Die von Krystallen möglichst befreite Flüssigkeit wurde mit der wässrigen Schicht «W» vereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen und danach geklärten Ätherauszüge lieferten 0,8 g Rückstand, aus dem 0,4 g Fett und 0,2 g feste Fettsäure gewonnen wurden. Die Fettsäure wurde in die Silberverbindung übergeführt.

$$0.1575 \text{ g gaben } 0.0430 \text{ g Silber} = 27.30\% \text{ Ag}$$

$$\text{Für } C_{17}H_{35}COOAg \text{ berechnet: } 27.59\%$$

Die isolierten Krystalle wurden zur weiteren Reinigung zunächst mit viel Wasser angeschüttelt, wobei sie sich wieder an der Oberfläche als Schaum ansammelten, dann abgehoben, wieder mit Wasser angeschüttelt und dies Verfahren wiederholt, bis die Krystalle von Verunreinigungen befreit waren. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther wurden sie mit viel Äther angeschüttelt. Beim Stehenlassen senkten sich einige

weiße Körnchen schnell zu Boden.¹⁾ Der Äther mit den darin suspendierten Krystallen wurde abgossen, filtriert, die im Filter bleibenden Krystalle wieder mit Äther angeschüttelt, die Suspension abgossen und wieder filtriert. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens waren die Krystalle frei von den oben erwähnten Körnchen und mikroskopisch einheitlich. Sie hatten die aus Fig. 2 ersichtliche Gestalt.

Untersuchung des Fettes und der Krystalle.

Das wasserfreie Fett bildete nach völligem Erkalten eine halbweiche, körnige, fast geruchlose gelblich-weiße Masse. Bei der unverzüglich ausgeführten Untersuchung wurden folgende Werte ermittelt:

Jodzahl	63,28
Verseifungszahl	189,6
Reichert-Meisslsche Zahl	0,33

In der Voraussetzung, daß an der Zusammensetzung des Fettes nur die drei gewöhnlichen Triglyceride beteiligt sind, würde sich aus der gefundenen Jodzahl der Gehalt des Fettes an Triolein zu 73,41% berechnen.

Ähnliche Werte für den Gehalt an Triolein fand Jaecke bei der Untersuchung menschlichen Fettes aus dem Unterhautzellgewebe.

Die oben besprochenen Krystalle bestanden lediglich aus fettsaurem Kalk. Im besonderen waren sie völlig frei von Stickstoff, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Die genauere Untersuchung der Krystalle ergab folgendes:

Gehalt an Ca:

a) 0,4042 g (bei 103° getrocknet)	gaben	0,0395 g CaO	=	9,77%	CaO
b) 1,3454 » (» 120°	»	0,1324 »	=	9,84%	»
c) 0,4034 » (» 105°	»	0,0396 »	=	9,82%	»

Mittel 9,81% CaO.

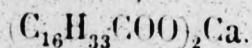
Berechnet für $(C_{15}H_{31}COO)_2Ca$: 10,18% CaO

» » $(C_{16}H_{33}COO)_2Ca$: 9,69% »

» » $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$: 9,24% »

¹⁾ Diese bestanden aus Drusen mikroskopischer prismatischer Krystalle, die nach ihrem mikroskopischen Verhalten als das Kalksalz einer höheren Fettsäure anzusehen sind. Eine genauere Untersuchung war wegen der geringen Menge nicht möglich.

Der gefundene Kalkgehalt entspricht annähernd der Formel:



Um die in dem Kalksalz enthaltene Fettsäure sicher zu identifizieren, wurde eine größere Portion der Fettsäure daraus abgeschieden, indem die Kalkverbindung mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure angeschüttelt und die Fettsäure mit Äther extrahiert wurde. Die mit Wasser gewaschene und danach geklärte Ätherlösung hinterließ beim Verdunsten die Fettsäure als feste, weiße, glänzende, krystallinische Masse, die beim Erwärmen im Wasserbade zu einer farblosen, öligen, auf Papier einen bleibenden Fettfleck erzeugenden Flüssigkeit schmolz und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrte.

Die nach der Methode Hübls ausgeführte Bestimmung des Jodbindungsvermögens ergab, daß nur eine ganz geringe Menge Jod gebunden wurde. Eine ungesättigte Fettsäure konnte demnach höchstens in unbedeutender Menge vorhanden sein. Die im Exsikkator getrocknete Substanz hatte den Schmelzpunkt 56° (korr.). Ein Teil wurde nach den Angaben Jaeckles in das Silbersalz übergeführt.

0,2972 g	gaben	0,0840 g Ag	=	28,26 % Ag
Berechnet für	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOAg}$	=	29,72 %	»
»	»	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOAg}$	=	28,61 % »
»	»	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$	=	27,59 % »

Ein weiterer Teil der Substanz diente zur Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff¹⁾

0,1256 g (bei 103° getrocknet) gaben 0,3488 g CO_2 und 0,1352 g H_2O
 = 75,74 % C und 12,07 % H.

Berechnet für	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	=	74,93 % C	und	12,58 % H
»	»	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$	=	75,48 % »	» 12,68 % »
»	»	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	=	75,98 % »	» 12,76 % »

Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut auf eine der beiden letzten Säuren. Da die Analyse des Kalksalzes und des Silbersalzes Zahlen ergeben hatte, die annähernd zu einer Säure der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ stimmen, so lag es nahe, der Säure die genannte Formel zuzuschreiben. Die weitere Untersuchung der Substanz führte aber nicht zu einer Bestätigung obiger Formel. Als nämlich ein Teil der Substanz, deren

¹⁾ Die Verbrennung geschah im offenen Rohr, im Sauerstoffstrom.

Schmelzpunkt, wie erwähnt wurde, bei 56° lag, aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde, zeigte diese Fraktion den Schmelzpunkt 61° (korr.). Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 65° (korr.). Die Mutterlauge lieferte Fettsäurekrystalle, die bei $54\frac{1}{2}$ bis 55° schmolzen. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 65° wurde nach dem Trocknen bei 103° analysiert.

a) 0.1225 g gaben 0.3426 g CO_2 und 0.1350 g H_2O
 $= 76.27\%$ C und 12.35% H.

b) 0.1688 g gaben 0.4708 g CO_2 und 0.1900 g H_2O
 $= 76.07\%$ C und 12.62% H.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$: 75.98% C und 12.76% H.

Der Rest wurde in das Silbersalz übergeführt.

0.2269 g gaben 0.0625 g Ag $= 27.55\%$ Ag

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$ $= 27.59\%$

Die gefundenen Werte stimmen zu einer Säure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. Obgleich der Schmelzpunkt (65°) niedriger ist, als er für Stearinsäure angegeben wird ($69,20$, Benedikt-Ulzer), glaube ich die Substanz doch als Stearinsäure ansprechen zu dürfen.

Leider waren die Krystalle sowie die daraus abgeschiedene Fettsäure aufgebraucht, so daß eine Fortführung der Untersuchung unmöglich war. Meine Bemühungen, die Krystalle künstlich darzustellen, waren vergeblich.

Zusammenfassung.

Der untersuchte Cysteninhalte ist ausgezeichnet durch den hohen Gehalt ($35,76\%$) an Fett, durch den relativ hohen Gehalt an Calcium, der etwa 10 mal so hoch ist als beim menschlichen Blutserum; endlich durch den reichlichen Gehalt an höchst charakteristischen, aus fettsaurem Kalk bestehenden Krystallen. Der Gehalt der Krystalle an Kalk entspricht ungefähr dem eines Gemenges aus einem Molekül palmitinsaurem und einem Molekül stearinsaurem Kalk. Die durch Zerlegung der Krystalle gewonnene Fettsäure schmolz bei 56° . Durch zweimalige fraktionierte Krystallisation aus heißem Alkohol wurde daraus eine weiße glänzende, bei 65° schmelzende, ge-

sättigte Fettsäure isoliert, bei deren Analyse die für Stearinsäure berechneten Zahlen erhalten wurden. Eine genauere Kenntnis von der Zusammensetzung der Krystalle ließ sich aus Mangel an Material nicht erzielen.

Das aus der Cystenflüssigkeit dargestellte Fett hatte dieselbe Beschaffenheit wie das Fett aus menschlichem Unterhautzellgewebe.

Literatur.

E. Zdarek. Chemische Untersuchung eines Chyluscysteninhalts. Zeitschrift für Heilkunde, 1906. Bd. II, zitiert nach Biochem. Centralblatt.

H. Jaecke. Über die Zusammensetzung des menschlichen Fettes. Ein Beitrag zur Analyse der Fette, Diese Zeitschrift, Bd. XXXVI, 1902. S. 53 u. f.

Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. 1897.



Fig. 2.



Fig. 1.