

Über das Vorkommen von Desoxycholsäure in Gallensteinen.

Von
William Küster.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.)

(Der Redaktion zugegangen am 13. Oktober 1910.)

Das Vorkommen von Desoxycholsäure in den Gallensteinen der Rinder ist bisher noch nicht festgestellt worden, doch war ihr Auftreten in diesen Gebilden wahrscheinlich, da wenigstens Taurocholsäure¹⁾ rasch durch Fäulnis zerlegt und die Cholsäure dann bei diesem Prozeß reduziert werden kann, der bei der Bildung der genannten Konkremeinte gewiß eine Rolle spielt. Auch haben sowohl Pregl²⁾ wie Langheld³⁾ beträchtliche Mengen von Desoxycholsäure in der rohen Cholsäure nachgewiesen. Da nun das Baryumsalz der Desoxycholsäure bedeutend schwerer löslich ist als das der Cholsäure, und man ein gleiches Verhältnis bei den Calciumsalzen annehmen darf, mußte das Eintreten von desoxycholsauren Calcium in die sich in der Galle abscheidenden Niederschläge erwartet werden.

Wir sind nun der Desoxycholsäure bei der Aufarbeitung von Gallensteinen begegnet, als wir den nach erschöpfender Behandlung der gepulverten Konkremeinte mit Äther, heißem Wasser und 10%iger Essigsäure verbleibenden Rest⁴⁾ einer erneuten Extraktion mit Äther zur Entfernung von Fettsäuren unterzogen. Es fiel mir auf, daß sich hierbei im Extraktionskolben neben fest am Glase haftendem Bilirubin eine anscheinend

¹⁾ Hoppe-Seylers Lehrbuch der physiol. Chemie, S. 290.

²⁾ Monatshefte f. Chemie, Bd. XXIV, S. 19 (1903).

³⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XLI, S. 378 (1908).

⁴⁾ Vgl. Diese Zeitschrift, Bd. LIX, S. 69 (1909).

schön krystallisierende Substanz abgeschieden hatte, die durch Waschen mit kaltem Äther von den hierin leicht löslichen Teilen befreit werden konnte. Ein hartnäckig anhaftender grüner Farbstoff konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedender 96%iger Essigsäure beseitigt werden, aus der sich beim Erkalten die Substanz fast quantitativ wieder abschied. Das Vorliegen von Desoxycholsäure ergab sich nunmehr durch die folgenden Beobachtungen:

a) Die bei 80° getrocknete Substanz zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, das Erweichen begann bei 135°, nach der Behandlung mit Chloroform oder nach dem Trocknen bei 140° wurde der Schmelzpunkt bei 170 resp. 171/2° liegend gefunden. Bei gleicher Temperatur schmolz ein aus siedendem Aceton umkrystallisiertes und getrocknetes Präparat.

b) Außer dem sehr charakteristischen und bereits erwähnten Verhalten gegen 96%ige siedende Essigsäure, durch welches sich die Substanz scharf von der Cholsäure unterscheidet, insofern letztere auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, zeigte unser Präparat auch gegenüber Alkohol die für Desoxycholsäure typische Leichtlöslichkeit,¹⁾ durch welche sie sich von der Choleinsäure wesentlich unterscheidet.

c) a) Die Pettenkoffersche Reaktion fiel positiv aus.

β) Beim Verdünnen einer aus 0,02 g Substanz in 0,5 ccm Alkohol hergestellten und mit 1 ccm 1/10-n-Jodlösung versetzten Lösung durch viel Wasser entstand ein orange gefärbter Niederschlag.

d) Die Substanz löste sich in Natriumcarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd auf und gab sich hierdurch als eine Säure zu erkennen. Die alkalische Lösung derselben wurde durch Permanganat erst nach vielstündiger Einwirkung sichtbar angegriffen. In dieser Reaktion macht sich der Mindergehalt an Sauerstoff gegenüber der Cholsäure deutlich bemerkbar, denn eine alkalische Lösung der letzteren entfärbt Permanganat nach 1—2 Minuten.²⁾

¹⁾ Mylius, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XIX, S. 375 (1886).

²⁾ E. Letsche, Diese Zeitschrift, Bd. LXI, S. 217 (1909).

e) Das Ergebnis der Titration (0,3086 g Subst., in Alkohol gelöst, erforderten 8,05 ccm $1/10$ -n-NaOH) sprach für das Vorliegen einer einbasischen Säure $C_{24}H_{40}O_4$ (Molekulargew. 392), für die sich 7,87 ccm berechnen, und

f) die Analyse ergab Werte, die mit den aus dieser Formel berechneten Werten Übereinstimmung zeigten.

0,1566 g Subst. (bei 140° getrocknet) gaben 0,4239 g CO_2 u. 0,1430 g H_2O .

Berechnet für $C_{24}H_{40}O_4$:	Gefunden:
% C = 73,46	73,8
% H = 10,21	10,15

Eine qualitative Probe hatte die Abwesenheit von Stickstoff ergeben. Die bisher erhaltenen Mengen waren außerordentlich geringe, es ist nicht ausgeschlossen, daß bedeutendere sich in den wasserlöslichen Anteilen befunden haben, da ja eine Lösung von cholsaurem Baryum das desoxycholsaure Salz ebenfalls in Lösung bringt. Hierauf soll bei weiteren Untersuchungen von Gallensteinen geachtet werden. Was die Trennung der Cholsäure von der Desoxycholsäure betrifft, so haben wir mit Bezug auf unsern Befund, daß letztere sich allmählich durch Äther extrahieren läßt, auch ein Präparat von roher Cholsäure, das uns Herr Privatdozent Dr. Letsche in Tübingen freundlichst zur Verfügung stellte, im Soxhletschen Apparat einen Tag mittels wasserfreien Äthers extrahiert, wobei sich zeigte, daß von 5 g grade die Hälfte in Lösung gegangen war. Es handelte sich aber auch bei den gelösten Teilen lediglich um Cholsäure. Die Ausführung der Versuche und Analysen hat mein Assistent, Herr Apotheker Weller, auf meine Veranlassung unternommen, ich danke ihm auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung.

Stuttgart, im Oktober 1910.