

Isolierung von Carotin aus Rindergallensteinen.

Von

Hans Fischer und Heinrich Röse.

Mit einer Tafel.

(Aus der II. medizinischen Klinik zu München.)

(Der Redaktion zugegangen am 13. Oktober 1913.)

Beim Auskochen einer größeren Menge Rindergallensteine¹⁾ mit Äther schied sich nach längerem Stehen aus dem Ätherextrakt ein gelb-rotes mikrokristallinisches Pulver ab, das leicht durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden konnte. Die Krystalle waren in verdünnter Natronlauge unlöslich, konnten daher kein Bilirubin sein. In Äther lösten sie sich in unreinem Zustand ziemlich leicht und krystallisierten hieraus in gelbroten, quadratischen Blättchen, die wie Carotin aussahen. Die eingehende chemische Untersuchung bewies, daß Carotin vorlag.

Zur Reinigung wurde das abgeschiedene Rohprodukt zunächst wiederholt tüchtig mit Alkohol ausgekocht, wodurch besonders eine gelbe amorphe Beimischung entfernt wurde. Der Rückstand konnte leicht durch Lösen in Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Versetzen mit Alkohol in prachtvoll flimmernden Krystallen mit metallischen Reflexen gewonnen werden. (Vergleiche die Abbildungen.) Die Ausbeute war gering: knapp 0,1 g aus 1280 g Gallensteinen. Der Schmelzpunkt wurde zu 178—180° gefunden, also etwas höher, als Willstätter und Escher²⁾ angeben.

Die Elementaranalysen konnten in Anbetracht der geringen Menge nur mikroanalytisch nach Pregl ausgeführt werden. Für die Bestimmung wurde die aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol (Abbildung b) krystallisierte Substanz benutzt, die in Über-

¹⁾ Die Rindergallensteine sind mit Hilfe von Mitteln aus dem allgemeinen Fond zur Förderung chemischer Forschungen (Leo-Gansstiftung) der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft angeschafft, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausdrücke.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 83, S. 266.

einstimmung mit den Analysen von Willstätter und Mieg¹⁾ $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{3}$ Mol. Krystallalkohol enthielt.

I. 5,915 mg Substanz gaben 18,980 mg CO₂ und 5,435 mg H₂O.

II. 5,805 „ „ „ 18,655 „ „ „ 5,250 „ „ „

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₄₀ H ₅₆ + $\frac{1}{2}$ C ₂ H ₆ O:	C ₄₀ H ₅₆ + $\frac{2}{3}$ C ₂ H ₆ O:	I.	II.
C =	87,94%	87,46%	87,51%	87,64%
H =	10,63%	10,66%	10,28%	10,12%

Zur weiteren Identifizierung wurden 0,03 g mit Hilfe von 0,01 g Jod in Schwefelkohlenstoff nach der Vorschrift von Willstätter und Escher in das prachtvoll krystallisierende Trijodid übergeführt, das in kupferglänzenden Krystallen sich abschied. Unter dem Mikroskop war eine absolut einheitliche, schwach bläulich gefärbte Krystallisation von Wetzsteinen zu erkennen. Der Schmelzpunkt war explosionsartig (totale Zersetzung) bei 138°, während Willstätter und Escher²⁾ 136—137° angeben. Auch die sonstigen Eigenschaften unseres Farbstoffes stimmten durchaus mit Carotin überein. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff war tief rot; eine Probe wurde in Äther gelöst, mit Petroläther und Alkohol versetzt; nach dem Entmischen mit Wasser befand sich der gesamte Farbstoff in der oberen petrolätherischen Schicht, während die wässrig alkoholische ungefärbt erschien, ein Verhalten, das gleichfalls charakteristisch für Carotin ist. Auch der spektroskopische Befund war identisch mit dem des Farbstoffs der gelben Rüben. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand sofort die für das Carotin und verwandte Farbstoffe charakteristische indigoblaue Färbung.

Interessant ist das Auftreten des Carotins gerade in der Galle, und es fragt sich, wie und woher das Carotin wohl dahin kommt. Escher,³⁾ der das Carotin vor Jahresfrist im Corpus luteum von Kühen fand, nimmt an, daß der Farbstoff in dem Körper der Tiere entsteht; uns erscheint dies nicht sehr wahrscheinlich, vielmehr glauben wir, daß er aus dem Futter der Rinder stammt. Eindeutig ließe sich diese Frage wohl nicht allzu schwer durch Tierexperimente entscheiden.

¹⁾ Liebigs Ann., Bd. 355, S. 15.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 64, S. 59.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 83, S. 211.



a
Äther-Alkohol.

b
Schwefelkohlenstoff-Alkohol.

c
Chloroform-Alkohol.

Anzeichen für das Vorkommen des sauerstoffhaltigen Xanthophyll konnten wir nicht beobachten, auch beim Entmischungsversuch des Rohproduktes ging so gut wie alles in die obere petrolätherische Schicht. Es ist dies bemerkenswert, weil, wie wir aus den Untersuchungen Willstätters wissen, in den grünen Pflanzen das Xanthophyll bei weitem vorherrscht. Immerhin wäre ja auch eine Reduktion des Xanthophylls bei der Tierpassage denkbar, oder auch, daß es schlechter oder garnicht resorbiert würde.

Es ist auffallend, wie leicht offenbar gerade Farbstoffe in der Galle ausgeschieden werden. Das Vorkommen des Bilipurpurins,¹⁾ eines Chlorophyllderivates,²⁾ in der Galle ist schon lange bekannt; auch in den Rindergallensteinen ist dieser Farbstoff vorhanden. Ebenso beobachteten Stern³⁾ bzw. O. Neubauer⁴⁾ Hämoglobin bzw. Hämatoporphyrin nach intravenöser Injektion in der Galle. Alle diese Beobachtungen sprechen in dem Sinne, daß die Leber ganz allgemein eine besondere Affinität zu Farbstoffen besitzt.

¹⁾ Loebisch und Fischler, Monatsh. f. Chem., 1903, S. 159.

²⁾ Marchlewski, Diese Zeitschrift, Bd. 43 und 45.

³⁾ Virchows Archiv, Bd. 123, S. 33 (1891).

⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 43, S. 456 (1900).