

Nachtrag zu meiner Mitteilung „Zur Kenntnis der menschlichen Gallensteine“.

(Diese Zeitschrift, Bd. 98, S. 25.)

Von

E. Salkowski.

(Aus der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 7. Dezember 1916.)

In der oben genannten Mitteilung habe ich es zweifelhaft lassen müssen, ob die aus den menschlichen Gallensteinen isolierte Gallensäure Desoxycholsäure sei oder die von Hans Fischer in Rindergallensteinen aufgefundene Lithocholsäure oder vielleicht auch Choleinsäure.

Herr Dr. Hans Lieb in Graz hat nun die Freundlichkeit gehabt, zwei Mikroanalysen der Säure auszuführen, die zu folgenden Ergebnissen geführt haben:

4,149 mg gaben	11,17 mg CO ₂	und	3,81 mg H ₂ O
4,420 „ „	11,865 „ „	„	4,10 „ „
Berechnet für C ₂₄ H ₄₀ O ₆	C 73,46		H 10,20
Gefunden I	C 73,42		H 10,20
„ II	C 73,21		H 10,31

Danach kann über die elementare Zusammensetzung kein Zweifel sein und Lithocholsäure mit 76,53% C und 10,71% H ist ausgeschlossen. Dieselbe Zusammensetzung wie der Desoxycholsäure wird nun aber auch der Choleinsäure zugeschrieben. Zur Unterscheidung kann teils nach älteren Angaben, teils nach den Untersuchungen von Wieland und Sorge¹⁾ dienen: 1. der Schmelzpunkt, 2. die Abspaltung von Fettsäure beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung, 3. die Löslichkeit in Alkohol.

Den in meiner vorigen Mitteilung angegebenen Schmelzpunkt von 179 bzw. 182° kann ich nicht aufrecht erhalten. Er ist zum Teil auf Fehlerhaftigkeit des benutzten Thermo-

¹⁾ Wieland und Sorge, Diese Zeitschrift, Bd. 97, S. 1.

meters, zum Teil auch auf Beobachtungsfehler bei ungenügender Beleuchtung zurückzuführen. Eine erneute Bestimmung an einem kleinen, noch in meinen Händen befindlichen Pröbchen ergab an einem Anschützchen Thermometer den Schmelzpunkt 174° .

Bei einer erneuten Darstellung der Gallensäure¹⁾ aus sorgfältig mit Wasser gereinigten Gallensteinen konnte ich nur einen kleinen Teil der Gallensäure krystallisiert erhalten, und zwar aus Alkohol unter Wasserzusatz in Form glänzender Krystallfitter, die mikroskopisch bei schwacher Vergrößerung (62facher) besser ausgebildet und sehr viel größer erschienen, wie das erste Mal. Das mikroskopische Bild erinnerte an das des fleischmilchsäuren Zinks. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 173° .

Betreffs der Darstellung habe ich nur wenige Worte hinzuzufügen.

Zur Trennung der im Verdampfungsrückstand des (zweiten) Ätherauszuges enthaltenen Fettsäuren und Gallensäure wurde der zähe Verdampfungsrückstand mit Petroleumäther durchgearbeitet, wobei er sich allmählich unter Bildung einer stark trüben Lösung auflöste. Die ungelöste suspendierte Substanz setzte sich schnell zu Boden. Es wurde nun so lange Petroleumäther hinzugesetzt, als die über dem Niederschlag stehende klare Lösung bei weiterem Zusatz noch eine merkliche Trübung zeigte, dann filtriert und mit Petroläther nachgewaschen. Nach dem Verdunsten des Petroläthers wurde der auf dem Filter befindliche Rückstand durch Aufgießen von möglichst wenig heißem Alkohol absolut. gelöst, das alkoholische Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Am nächsten Tage fand sich die erwähnte krystallinische Ausscheidung in geringer Quantität. Alle Versuche, den größeren Rest krystallisiert zu erhalten — wiederholtes Lösen in Alkali, Ausfällen durch Salzsäure, Lösen in Alkohol, erneute Behandlung der eingedampften Alkohollösung mit Petroläther usw. — scheiterten. Schließlich wurde die alkoholische Lösung der Gallensäure

¹⁾ Der Gang der Untersuchung war ebenso wie bei der ersten Mitteilung III.

zur Bestimmung des Gewichtes vor weiteren Versuchen zur Trockne gedampft. Das Gewicht betrug 0,216 g.

Zur Untersuchung auf etwa vorhandene Choleinsäure wurde die alkoholische Lösung des gewogenen Rückstandes 20 Minuten lang unter Rückfluß mit frisch hergestellter Natriumäthylatlösung gekocht, zur Trockne gedampft, unter Zugabe von Wasser mit Salzsäure ausgefällt, die zähe Fällung mit Wasser durchgeknetet, das Wasser abgossen und noch zweimal erneuert. Dabei trat allerdings etwas Verlust ein, da ein Teil der Fällung suspendiert geblieben war. Die allmählich hart gewordene Fällung wurde nach dem Trocknen auf dem Wasserbad ausgiebig mit Petroläther verrieben. Der abfiltrierte Petroläther hinterließ beim Verdunsten 0,0027 g Rückstand, der zum Teil Fettsäure gewesen sein mag, sichere Feststellung gelang nicht.

Das in Petroläther Unlösliche wurde in Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft. Das Gewicht des Rückstandes betrug jetzt nur noch 0,170 g. An demselben wurde folgendes festgestellt:

1. Er löst sich in 0,7 ccm Alkohol absolut. bei gutem Durchrühren allmählich auf, entsprechend den Angaben von Wieland und Sorge über die Löslichkeit der Desoxycholsäure (Löslichkeit 1 : 4 in der Kälte).

2. Ein Teil der noch mit etwas Alkohol verdünnten Lösung wurde zur Anstellung der Jodreaktion auf Cholsäure nach Mylius benutzt: das Resultat war negativ.

3. Ein Teil wurde auf frisch geglühtem Natronkalk zur Trockne gedampft. Beim Glühen der Mischung in einem trockenen Reagenzglas entwickelte sich nur eine zweifelhafte Spur Ammoniak. Ich bemerke dabei, daß ich zur Feststellung von Ammoniak neben den üblichen Mitteln noch ein weniger gebräuchliches benutze, nämlich die Einführung eines mit Mercuronitratlösung getränkten, etwas abgedrückten zusammengefalteten Filtrierpapierstreifens, der auch geringe Mengen von Ammoniak durch Schwärzung anzeigt.

Alles zusammengenommen halte ich es für erwiesen, daß die Gallensäure aus menschlichen Gallensteinen Desoxy-

cholsäure ist, der geringe Rückstand nach dem Kochen mit Natriumäthylat (siehe oben) kann wohl ohne Zwang auf noch anhängende Fettsäuren bezogen werden.

Die in den Petroläther übergegangenen Fettsäuren wogen nur 0,1848 g, Schmelzpunkt 58°. Aus dem Zahlenverhältnis zwischen Desoxycholsäure und Fettsäure geht hervor, daß die Fettsäure nicht aus Choleinsäure durch Spaltung hervorgegangen sein kann. Dasselbe gilt, wie ich an einem Ort¹⁾ ausgeführt habe, für die menschliche Galle.

Beiläufig möchte ich noch bemerken, daß ich die Angabe eines Fettgehaltes der Gallensteine für irrig halte. Ich habe das Cholesterin nach dem eingehaltenen Verfahren, d. h. nach dem Ausschütteln der Ätherlösung mit Natronlauge stets vollkommen rein und von richtigem Schmelzpunkt erhalten; es handelte sich stets um Fettsäuren und nicht um Neutralfett. Zur Darstellung von Cholesterin empfehle ich daher, die gut gereinigten gepulverten Gallensteine in Äther zu lösen und die filtrierte Ätherlösung, nachdem man sie, wenn nötig, einige Tage behufs Bleichung hat stehen lassen, mit verdünnter Natronlauge zu schütteln; Kochen des Verdampfungsrückstandes des Äthers mit alkoholischer Kalilauge ist, soweit meine Erfahrungen reichen, vollständig überflüssig. Die Möglichkeit, daß auch fetthaltige Gallensteine vorkommen könnten, kann ich natürlich nicht bestreiten.

¹⁾ Im Druck.

Druckfehlerberichtigung.

Bd. 98, S. 92, Z. 16 v. oben lies:

Aminobuttersäure (statt Aminosäure)!
