

ZUR KENNTNIS DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG DER TESTES VON *TRYGON PASTINACA* L.

Vorläufige Mitteilung

von

S. Čmelik

Die inneren Organe verschiedener Haie und Rochen sind wegen ihres Gehaltes an Glycerinäthern (Chimyl-, Batyl- und Selachyl-alkohol, Kohlenwasserstoffen (Squalen, Pristan usw.) und anderen Stoffen sehr interessant. Am besten sind die Lebern erforscht, die infolge ihres grossen Umfanges und Oelgehaltes ein leicht zugängliches Objekt darstellen. Weniger sind wir über die Zusammensetzung der Eierstöcke und anderer Organe bzw. ihrer Extrakte unterrichtet. So konnten in der verfügbaren Litteratur keine Angaben über die Zusammensetzung der männlichen Keimdrüsen von Haien und Rochen gefunden werden.

Bekanntlich wurden die Glycerinäther sowie Kohlenwasserstoffe in den Eier- und Magenölen nachgewiesen. Tsujimoto¹⁾ fand sogar Chimyl- und Batyl-alkohol im Körperöle eines Haifisches (*Squalus sucklii*). Es interessierte uns deshalb die Anwesenheit der genannten Stoffe in den männlichen Keimdrüsen dieser Fische festzustellen. Zu diesem Zweck untersuchten wir zuerst den ätherischen Extrakt von Testikeln des Stechrochen (*Trygon pastinaca* L.).

Aus den Keimdrüsen konnte durch Ausziehen mit Aether 9,3% Extrakt gewonnen werden. Der ätherische Auszug lieferte nach dem Verseifen 14,2% Unverseifbares und 45,4% wasserunlöslicher Fettsäuren, während der Rest grösstenteils aus wasserlöslichen Fettsäuren bestand.

Der unverseifbare Anteil wurde chromatographisch untersucht und zwar mittels des sog. »flüssigen« Chromatogramms. Dieses Verfahren lieferte bei der Untersuchung des Unverseifbaren aus Haifischleber- und Eierölen gute Ergebnisse (2, 3, 4). Aus dem beiliegenden Chromatogramm ist es ersichtlich, dass das untersuchte Gemisch grösstenteils (cca 85%) aus reinem Cholesterin besteht. Die Benzoleluate 7—8 lieferten eine leichtbewegliche ölige Substanz, die mit dem Selachylalkohol (α -d-oleyl-glyzeryläther) nicht identisch sein wird. Wahrscheinlich wird es sich um einen Kohlenwasserstoff handeln. In den benzol-ätherischen, sowie den ätherischen Fraktionen, die sonst Glycerinäther enthalten, wurden auch noch geringe Anteile Cholesterin aufgefunden, während die mit Methanol eluierten Anteile aus einem gelben Farbstoff, nebst kleinen Mengen einer amorphen Substanz, bestanden. Es gelang also nicht in dem

unverseifbaren Anteile des ätherischen Auszuges der Testikeln Glyzerinäther nachzuweisen, wie sonst bei dem Unverseifbaren des Leberöles möglich ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass solche Substanzen auch hier, aber nur in geringer Menge, vorkomen, wie das Prelog und Mitarbeiter (5, 6, 7) bei verschiedenen Organextrakten beweisen konnten.

Die wasserunlöslichen Fettsäuren bestehen grösstenteils aus gesättigten Fettsäuren, was aus der Jodzahl 43,6 ersichtlich ist und besitzen die Neutralisationszahl 160,7.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung des Unverseifbaren

Die frischen Testikeln wurden fein zerhackt und zwecks Entwässerung mit geglühtem Natriumsulfat vermengt und mit Aether erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Auszug mit 2n alkoholischer Kalilauge verseift, im Wasser gelöst und 4 mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung, wurde das Lösungsmittel abdestiliert und im Vakuum getrocknet.

Chromatographie des Unverseifbaren

0,8721 g. Unverseifbares wurde in 100 ccm. Benzin (Kp. 60—70°) gelöst und über eine Säule Aluminiumoxyd (1,5×25 cm.) (Aktivität III) (8) chromatographiert. Fraktionen von je 100 ccm Eluat wurden getrennt aufgefangen.

Nachgewaschen wurde zuerst mit Benzin, wobei sich geringe Mengen einer weissen amorphen Substanz eluieren liessen. Die Benzolfaktionen 7—8 gaben nach dem Verdampfen kleine Mengen eines leichtbeweglichen und farblosen Oeles. Die weiteren benzolischen, benzolätherischen und ätherischen Eluate enthielten reines Cholesterin. Durch Umkrystallisieren aus 90% Alkohol konnte in allen Fällen reines Cholesterin mit dem Schmelzpunkte 147—48° erhalten werden. Die gewonnene Substanz gab mit analysenreinem Cholesterin keine Schmelzpunktdepression.

Die mit Methanol eluierbaren Fraktionen enthielten einen oranggelben Farbstoff, sowie kleine Mengen einer unbekanntenen amorphen Substanz.

Gewinnung der Fettsäuren

Aus der wässrigen Seifenlösung wurden die Fettsäuren durch Ansäuren abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt.

Tabelle 1

Nr.	Eluierungsmittel	Eluat		Bemerkung
		mg	%	
1—2	Benzin	7,2	0,8	wachsartig
3	Benzin	Spuren	—	—
4—6	Benzol	3,8	0,4	weiss, krystallisiert
7—8	Benzol	33,7	3,7	farblos, ölig
10—12	Benzol	16,4	1,8	gelblich, krystallisiert
13—15	Benzol	99,9	11,4	weiss, krystallisiert Smp. 146—47°
16—19	Benzol	53,5	6,1	weiss, krystallisiert Smp. 147—8°
20—25	Benzol	545,9	62,5	weiss, krystallisiert Smp. 147—8°
26—28	Benzol	39,6	4,5	weiss, krystallisiert Smp. 147°
29—30	Benzol-Aether 3:1	1,5	0,2	farblos, krystallisiert
31—33	Aether	2,3	0,3	farblos, krystallisiert
34—35	Methanol	54,5	6,2	gelb, amorph
36	Methanol	Spuren	—	—

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Säuren im Vakuum getrocknet und die Jodzahl (Hanus) und Neutralisationszahl nach üblicher Weise ausgeführt.

LITERATUR:

- 1) Tsujimoto M., Fettchem. Umchau 42, 69—70 (1935).
- 2) Nakamya Z., Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Japan, 18, 787—8.
- 3) Swain L. A., Canad. Chem., 32, 553—4 (1948).
- 4) Čmelik S., Acta Adriatica Vol. IV, No 1 (1948).

- 5) Prelog V., L. Ružička, P. Stein, Helv. Chim. Acta, **26**, 2222 (1943).
 6) Prelog, V., L. Ružička, F. Stein, Helv. Chim. Acta **27**, 674 (1944).
 7) Prelog, V., H. C. Beyerman, Helv. Chim. Acta, **28**, 350 (1945).
 8) Brockmann H., H. Schodder, Ber., **74**, 1 (1941).

INSTITUT FÜR OZEANOGRAPHIE
 UND SEEFISCHEREI
 SPLIT (KROATIEN)

Eingegangen am 29. Dezember 1948.

I Z V O D

K poznavanju kemijskog sastava testikula od
Trygon Pastinaca L.

Prethodno saopćenje

S. Čmelik

Unutrašnji organi morskih pasa i raža zanimljivi su radi sadržaja glicerinskih etera (selahil-, kimil- i batil-alkohola) te raznih ugljikovodika (skvalen, pristan itd.). U pogledu ovih tvari najbolje su istražena jetra, odnosno njihova ulja, dočim su ovariji i drugi organi manje istraženi. Budući da su glicerinski eteri i ugljikovodici dokazani u ekstraktima drugih unutrašnjih organa, pa čak i u masnoći iz samoga tijela, zanimalo nas je utvrditi njihovu prisutnost u testikulima ovih riba, koji do sada još nisu bili predmetom istraživanja.

Hromatografijom neosapunjivog ostatka eternog ekstrakta utvrđeno je da se najvećim dijelom (85%) ssatoji iz kolesterina. Kod eluiranja benzol-eterom, kao i čistim eterom i metanolom nije uspjelo dokazati prisutnost glicerinskih etera. Nije međutim isključeno da ovi spojevi u spomenutim organima dolaze u neznatnim količinama, kao što je Prelog (5, 6, 7) dokazao kod ekstrakta iz raznih organa.

Pored 14,2% neosapunjivog dobiveno je iz eternog ekstrakta 45,4% u vodi netopivih masnih kiselina sa jodnim brojem 43,6 i sa brojem neutralizacije 160,7.

INSTITUT ZA OCEANOGRAFIJU
 I RIBARSTVO FNRJ
 SPLIT

Primljeno 29. prosinca 1948.