

**378. A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens:  
Ueber die Bildung von Furfurol aus Glycuronsäure und deren  
Derivaten sowie aus Eiweisstoffen.**

(Eingegangen am 3. August.)

Nachdem in neuerer Zeit die Zuckerarten mit 5 Atomen Kohlenstoff, die Penta-Glycosen oder Pentosen, d. h. Arabinose und Xylose,  $C_5H_{10}O_5$ , aus recht verschiedenen Stoffen hergestellt sind, ist die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf dieselben gerichtet worden, und es mehren sich die Anzeichen, dass die Pentosen auch noch aus weiteren Stoffen herzustellen sind. So haben Salkowski und Jastrowitz<sup>1)</sup> vor Kurzem darauf aufmerksam gemacht, dass zuweilen im Harn ein Zucker vorkommt, der ein Osazon liefert, welches nahezu denselben Schmelzpunkt,  $159^0$ , zeigt wie Arabinosazon und Xylosazon.

Im Hinblick hierauf möge erlaubt sein, über Untersuchungen, welche schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt, aber bis jetzt ausser in Andeutungen in Zeitschriften nur in zwei Dissertationen<sup>2)</sup> niedergelegt sind, zu berichten, indem wir uns vorbehalten, sie zu vervollständigen, sobald uns das seltene Material wieder zu Gebote stehen wird.

Wir sind durch die Freundlichkeit des Hrn. Geh. Rath Külz in Marburg, welcher uns schöne Präparate von Glycuronsäure-Anhydrid, Urochloralsäure und Euxanthinsäure geschickt hat, in den Stand gesetzt worden, die betr. Versuche auszuführen, und sprechen diesem Herrn unseren besten Dank aus.

*A. Untersuchung von Glycuronsäure und ihren Derivaten.*

Mehrfach haben wir über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Pentosen durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des entstandenen Furfurols berichtet<sup>3)</sup>, und es ist hierbei kurz darauf hingewiesen, dass auch die Glycuronsäure Furfurol liefert, und dass sie sich in Betreff der Furfurolausbeute ähnlich den Pentosen verhält, und ebenso haben wir kurz mitgeteilt, dass die Glycuronsäure sich auch gegen Phloroglucin genau so verhält wie die Pentosen, denn sie giebt<sup>4)</sup> mit dem Phloroglucin-Reagenz dieselbe Röthung und dieselbe Spectralreaction wie Arabinose und Xylose.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, Ref. S. 586.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. von A. Günther, Göttingen 1891 und von G. de Chalmot, Göttingen 1891.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3575.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 1752, Ann. Chem. Pharm. 254, 533 Anm.



sowie die freie Glycuronsäure, auch ihre Derivate beträchtliche Mengen Furfurol liefern. Ueber die genauen procentischen Ausbeuten geben Versuche mit so kleinen Mengen keinen genügenden Aufschluss.<sup>1)</sup>

#### d) Harn.

Im Anschluss an obige Versuche hat de Chalmot auch normalen Menschenharn auf Furfurolbildung geprüft.

200 ccm normaler Harn wurden im Wasserbade fast zur Trockne gedampft und darauf mit 100 ccm Salzsäure von 1.6 spec. Gewicht destillirt. Anfänglich zeigte das Destillat deutliche Furfurolreaction, bald verschwand diese jedoch, und Hydrazonfällung entstand nicht, folglich war weniger als 0.025 g Furfurol entstanden.

200 ccm dieses Harns enthalten folglich, wenn überhaupt, weniger als 0.04—0,05 g Glycuronsäure (oder auch Pentosen).

Weitere Versuche mit verschiedenen auch pathologischen Harnarten müssen nachfolgen.

#### B. Untersuchung von Eiweissstoffen.

Die Frage, ob aus Eiweissstoffen künstlich Kohlenhydrat entstehen kann, ist bekanntlich keine abgeschlossene, und von jeher ist von Interesse gewesen, zu versuchen, ob es möglich ist, durch Reactionen oder Umsetzungen obige Umwandlung oder aber die Existenz von Kohlenhydratgruppen in Eiweissstoffen nachzuweisen.

Einen Beitrag zu dieser Frage haben Wehmer und Tollens<sup>2)</sup> vor einigen Jahren dadurch geliefert, dass sie nachwiesen, dass es nicht möglich ist, aus Casein oder Fibrin durch Erhitzen mit Salzsäure bemerkbare Mengen Lävulinsäure oder lävulinsaures Silber zu erhalten, denn hiedurch ist bewiesen, dass weder dauernd noch vorübergehend irgend erhebliche Mengen eines eigentlichen Hexa-Kohlenhydrates (Dextrose, Lävulose, Galactose) aus den untersuchten Eiweissstoffen entstehen, denn, wären einigermaassen bemerkbare Mengen dieser Zuckerarten im obigen Eiweissen enthalten, oder mit Salzsäure daraus entstanden, so würden sie, wie es sonst immer geschieht, nachweisbare Quantitäten Lävulinsäure geliefert haben.

Da nun die im Uebrigen den Hexa-Glycosen so ähnlichen Pentosen, wenn man sie mit Salzsäure erhitzt, nicht Lävulinsäure liefern, so war durch jene Versuche die Gegenwart von Pentosen nicht aus-

<sup>1)</sup> De Chalmot's Methode ist kürzlich von Dr. Flint und mir etwas modificirt, im übrigen wieder als gut erkannt worden. Mittelst einer modificirten Methode sollen die obigen Versuche wiederholt werden. Tollens.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243, 329; diese Berichte XIX, 707.

geschlossen, und dies umso weniger, da der Stoff, welcher aus ihnen beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht, das Furfurol, als Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe aufgeführt wird, und besonders v. Udransky<sup>1)</sup> mit Nachdruck auf diese Furfurolbildung aus Eiweissstoffen mit Säuren hingewiesen hat.

Wir haben die von v. Udranski nur qualitativ mit Hilfe der sehr empfindlichen Farbenreaction ausgeführten Versuche über Furfurolbildung nach unseren Methoden der Destillation mit Salzsäure quantitativ angestellt und sind hierbei zu dem Resultate gekommen, dass zwar Furfurol aus Eiweissstoff entsteht, dass dies jedoch nur sehr geringe nicht zu bestimmende Spuren sind:

Günther hat 2 Mal je 5 g, und 2 Mal je 2 g Casein aus Milch mit Salzsäure destillirt.

De Chalmot hat 2 Mal je 5 g im Laboratorium bereitetes, möglichst gereinigtes, von Neuem mit destillirtem Wasser gekochtes und mit Alkohol ausgewaschenes Casein mit Salzsäure destillirt; de Chalmot hat ferner 2 Mal je 5 g völlig von Kohlenhydrat befreites Pferdefleischpulver<sup>2)</sup> mit Salzsäure destillirt.

In allen diesen Fällen gaben zwar die ersten destillirenden Tropfen deutliche, wenn auch schwache Röthung mit Anilinacetatpapier, aber dies hörte bald auf. Als die gesammelten Destillate entsäuert und mit Phenylhydrazinacetat versetzt wurden, entstand kein Hydrazon-Niederschlag, und eine Bestimmung war nicht möglich.

Da nun Furfurol aus Eiweissstoffen nur in sehr geringen Mengen entsteht, so scheinen uns Theorien, welchen die Furfurolbildung zu Grunde liegt, verfrüht, und für die Annahme von merklichen Mengen von Pentose-Gruppen in Eiweissstoffen (Casein und Fleisch sind in dieser Hinsicht von uns untersucht) liegt ebensowenig Positives vor wie für die Annahme von erheblichen Mengen von Hexa-Kohlenhydraten in Eiweissstoffen (Casein und Fibrin).

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiolog. Chemie 12, 377.

<sup>2)</sup> Auch dies mühsam zu bereitende Präparat ist uns von Hrn. Geh. Rath Kütz freundlichst gesandt worden (s. Kütz, Beiträge z. Kenntniss des Glycogens. Marburg 1891, S. 15.