

304. B. Tollens: Über einen einfachen Nachweis der Glucuronsäure mittels Naphthoresorcin, Salzsäure und Äther.

(Eingegangen am 2. Mai 1908.)

Ogleich die drei Substanzen Arabinose, Xylose und Glucuronsäure beim Erhitzen mit Salzsäure und Phloroglucin die gleichen schönen Farben- und Spektralerscheinungen zeigen, so ist doch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure und Naphthoresorcin verschieden (siehe die vorhergehende Abhandlung), indem die beiden Pentosen zwar starke Fluorescenz, aber keine besonders charakteristischen Farben- oder Spektralerscheinungen zeigen, und die Glucuronsäure durch das Auftreten eines schönen Blaus und einer Spektralbande auf der Linie D sich von ihnen unterscheidet.

Da es von Wert sein muß, Substanzen wie Harn oder aus dem Harn stammende Derivate, welche zugleich Pentosen enthalten können, rasch und sicher auf die Gegenwart von Glucuronsäure prüfen zu können, habe ich die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche fortgesetzt, und ich habe gefunden, daß die aus Glucuronsäure mit Naphthoresorcin und Salzsäure entstehende blaue Substanz in Äther löslich ist, während die von Arabinose und Xylose sowie von den übrigen Zuckerarten gelieferten Stoffe diese Eigenschaft nicht besitzen.

Man kocht also die zu prüfenden Substanzen mit Naphthoresorcin und Salzsäure und schüttelt die abgekühlte Flüssigkeit, ohne den Absatz abzufiltrieren, mit Äther. Dieser setzt sich bei Arabinose, Xylose, Glucose, Rhamnose usw. wenig gefärbt ab, ist jedoch bei Gegenwart von Glucuronsäure und ihren Derivaten lebhaft blau, blauviolett oder rotviolett gefärbt und zeigt eine etwas rechts an und auf der D-Linie liegende dunkle Spektralbande¹⁾.

Bei einer großen Reihe von Versuchen mit 1-prozentigen Lösungen von je Arabinose und Glucuronsäure-Lacton in Wasser, und von Naphthoresorcin in Alkohol, erhielt ich bei Gegenwart von Glucuronsäure immer schön blaue oder violette Ätherlösungen und die Bande an der D-Linie, bei Abwesenheit von Glucuronsäure dagegen nur gelbliche Ätherlösungen ohne Spektralbande. Der Farbstoff hatte sich in den letzteren Fällen zwischen dem Äther und der unteren wäßrigen Flüssigkeit als dunkles Gerinnsel abgeschieden.

¹⁾ In meinem Spektralapparate liegt die D- oder Natriumlinie bei der Skalenummer 10.4, und die Glucuronsäure-Bande zeigt sich je nach ihrer Breite etwa von 10.5—11 oder bei 10—11.5 usw.

Das gleiche negative Resultat zeigte sich, wenn Xylose, Glucose, Galaktose, Rohrzucker, Rhamnose, Fucose für sich mit Naphthoresorcin der Reaktion unterworfen wurden; bei gleichzeitiger Gegenwart von Glucuronsäure traten dagegen blaue bis rote Färbung und die Spektralreaktion ein.

Bei Gegenwart von Harn sind die mit Glucuronsäure, Naphthoresorcin und Salzsäure beim Kochen entstehenden Trübungen und Ausscheidungen sehr bedeutend, und der Äther färbt sich nicht blau, sondern lebhaft violett bis rot, und zwar wohl, weil die durch die Harnbeimengungen (vielleicht durch den physiologischen Zucker) hervorgebrachte Verdunklung des blauen Teiles des Spektrums das Rot mehr vorwalten läßt. Die Bande an der Linie D ist bei passender Verdünnung des Äthers stets gut sichtbar.

Die genaue Ausführung der Methode ist folgende:

»In 15—20 mm weiten Probierröhrchen mische man ein Hirsekorn großes Stückchen der zu prüfenden Substanz mit 5—6 ccm Wasser, oder man verwende 5—6 ccm des zu prüfenden Harns, setze 0.5—1 ccm einer 1-prozentigen Lösung von Naphthoresorcin in Alkohol und ein der Flüssigkeit im Rohre gleiches Volum Salzsäure von 1.19 spez. Gew. hinzu, erwärme langsam zum Kochen, lasse unter Bewegung des Rohres eine Minute lang gelinde kochen, setze dann das Rohr beiseite, schüttele es nach 4 Minuten unter einem Wasserstrahl bis zum Erkalten, gieße ein der Flüssigkeit gleiches Volum Äther hinzu, schüttele gut und bringe nach dem Absitzen die Ätherschicht vor den Spalt des Spektralapparates«.

Wenn, wie es bekanntlich beim Harn oft vorkommt, der Äther sich nur langsam von der gallertartigen Zwischenschicht trennt, oder wenn sich eine dunkle Schicht an den Wänden des Glases festgesetzt hat, hilft zuweilen der Zusatz einiger Tropfen Alkohol, oder man setzt noch etwas Äther zu und bewegt gelinde.

Die Reaktion tritt auch bei großer Verdünnung ein; bei 5 mg Glucuronsäure-lacton in 5 ccm Wasser, d. h. bei 0.1 %, ist sie sehr stark; bei Gegenwart von Arabinose, Xylose, Glucose usw. ist sie zwar weniger stark, und das Blau geht in Violett bis Rot über, aber die Färbung bleibt stets schön, und die Spektralbande, neben welcher (falls sie bei passender Verdünnung nicht breiter als 3—4 mm ist, und falls die Nebenfärbung nicht zu dunkel ist) das Spektrum bis zum Violett sichtbar bleibt, ist sehr deutlich.

Auch mit Purree, Euxanthinsäure und Urochloralsäure tritt die Reaktion gut ein; ferner habe ich sie mit Fucus und Laminaria, also mit Pflanzen, erhalten.

Die Reaktion wird vielleicht den Medizinern bei der Harn-Untersuchung nützen, denn sie erlaubt, weil sie von den Pentosen nicht hervorgebracht wird, eine sichere und einfache Auffindung der Glucuronsäure speziell in Substanzen, welche Pentosen enthalten.

Jedenfalls ist die Methode einfacher und auch wohl sicherer, als die bisher beschriebenen Methoden der Glucuronsäure-Nachweisung (siehe z. B. Neuberg¹⁾, Bial²⁾, Salkowski, P. Mayer, Hervieux³⁾).

Mit der Verwertung der Naphthoresorcin-Probe zur Harn-Untersuchung auf medizinischem Gebiete ist Dr. C. Tollens in Kiel beschäftigt.

Agrikultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

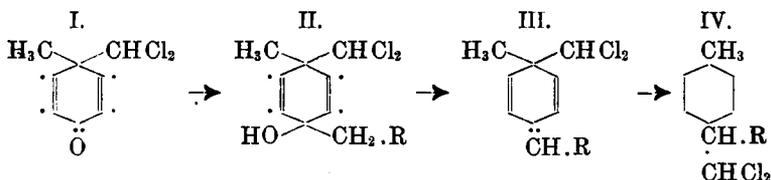
305. K. Auwers und M. Hessenland:

Synthese von Pulenon-Derivaten aus *o*-Kresol.

(Eingeg. am 12. Mai 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Allgemeiner Teil.

Es ist seinerzeit gezeigt worden⁴⁾, daß die gechlorten Ketodihydrobenzole vom Typus I, soweit sie der *p*-Reihe angehören, mit Grignards Reagens zunächst in normaler Weise unter Bildung tertiärer Alkohole (II) reagieren. Diese spalten jedoch leicht Wasser ab und verwandeln sich in die eigentümlichen »Semibenzolderivate« (III). Aus diesen labilen Verbindungen entstehen dann schließlich durch freiwillige Umlagerung echte aromatische Substanzen (IV):



Daß die entsprechenden Ketone der *o*-Reihe sich gänzlich anders verhalten, ist schon kurz mitgeteilt worden⁵⁾. Allerdings lagern

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3327 [1900].

²⁾ Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1004; siehe auch Lefèvre und Tollens, diese Berichte **40**, 4513 [1907].

³⁾ Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 349 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 1861, 3902 [1903]; **38**, 1697 [1905]; Ann. d. Chem **352**, 219, 273, 288 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3748 [1906].