

# Ueber das Verhalten der $\alpha$ -Glucoseptose im thierischen Organismus.

Von  
**Julius Wohlgemuth.**

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts der Universität Berlin.)  
Der Redaction zugegangen am 23. Juni 1902.)

Alle natürlich vorkommenden Kohlehydrate mit gradliniger Kohlenstoffkette gehören zu den Zuckern der 5- und 6-Kohlenstoffreihe: auf dieselben Typen lassen sich auch sämtliche Di- und Polysaccharide zurückführen.

Die meisten von ihnen sind des öfteren Gegenstand physiologischer Untersuchung gewesen, ebenso wie in geringem Umfange die Zucker der 3- und 4-Kohlenstoffreihe, die in Form von Derivaten gleichfalls in der Natur recht verbreitet sind.

Dagegen ist das physiologische Verhalten der kohlenstoffreicheren Zucker bisher nicht erforscht, obgleich gerade dieses nach mannigfachen Richtungen von grossem Interesse wäre. Relativ leicht sind von den in Betracht kommenden Substanzen die Heptosen, die Zucker der Formel  $C_7H_{14}O_7$ , zugänglich, von denen übrigens zwei in Form ihres Alkohols, als Perseit und Volemit, im Pflanzenreiche aufgefunden sind.

Von den Heptosen wiederum ist die  $\alpha$ -Glucoseptose am leichtesten nach Emil Fischer's Verfahren vom Traubenzucker aus zugänglich und deshalb auch bereits von ihrem Entdecker für physiologische Zwecke empfohlen.<sup>1)</sup> Dieser Anregung Fischer's folgend, hat bereits M. Cremer<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Glucoseptose untersucht, ohne jedoch mit seinen geringen Materialmengen (1 g) zu irgend einem Resultat zu kommen.

Ich habe nun in grösserem Umfange  $\alpha$ -Glucoseptose in ihrem physiologischen Verhalten beim Kaninchen unter-

1. Emil Fischer, Liebig's Annalen, 1892, Bd. 270, S. 69.

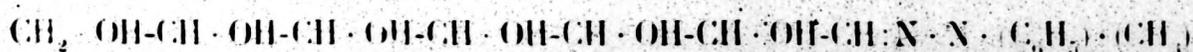
2. Max Cremer, Zeitschr. f. Biol., Bd. 29, 1892.

sucht, besonders ihr Schicksal bei Verabreichung per os, subcutan und intravenös verfolgt sowie ihre Fähigkeit bezüglich der Glycogenbildung geprüft.

### A. Chemisches.

Wie in allen ähnlichen Fällen ist eine quantitative Bestimmungsmethode von ausreichender Genauigkeit Vorbedingung für die Untersuchung. Zwar zeichnet sich die  $\alpha$ -Glucoseptose durch deutliche Linksdrehung aus  $[\alpha]_D = -20,2^\circ$ ; indessen ist dieselbe im Vergleich zum Traubenzucker  $[\alpha]_D = 52,6^\circ$  so viel geringer, dass dadurch die Fehlerquelle bei der Polarisation noch erheblich vergrößert wird. Trotzdem wurde bei allen Urinuntersuchungen die Drehungsbestimmung zur vorläufigen Orientirung vorgenommen. Ebenso wenig geeignet für diesen Zweck waren die bisher bekannten Derivate der  $\alpha$ -Glucoseptose. Nach einer Reihe von Versuchen entschied ich mich daher für die Verwandlung des Zuckers in sein Diphenylhydrazon, die sich auch bei den Arabinosen bestens bewährt hat.<sup>1)</sup> Wenn auch das  $\alpha$ -Glucoseptose-Diphenylhydrazon nicht so vollständig unlöslich ist, wie das entsprechende Derivat der Arabinosen, so ist es unter den näher beschriebenen Bedingungen doch durchaus brauchbar. Zu Orientirungszwecken diente gelegentlich auch das bereits von E. Fischer beschriebene  $\alpha$ -Glucoseptosazon und eine neue Farbenreaction. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Bestimmung der  $\alpha$ -Glucoseptose als Diphenylhydrazon ebenso, wie das Neuberg und ich bei den Arabinosen betont haben, die Möglichkeit gibt, den kostbaren Zucker zurückzugewinnen.

#### *$\alpha$ -Glucoseptose-methylphenylhydrazon.*



0,4 g  $\alpha$ -Glucoseptose werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und 0,5 g Methylphenylhydrazin in 10 ccm. absolutem Alkohol hinzugegeben. Beim Erhitzen auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> C. Neuberg und J. Wohlgenuth, Diese Zeitschr., Bd. XXXV, 31, 1902.

bad beginnt alsbald die Abscheidung des Hydrazons, bis schliesslich nach etwa 45 Minuten die ganze Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Nach 12-stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit kaltem 96% igeu Alkohol und Aether nach. Die zurückgebliebenen weissen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als feine verfilzte Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt.

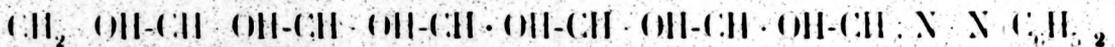
Drehung: 0.1 g. in 10 ccm. H<sub>2</sub>O gelöst, drehte die Ebene des polarisirten Lichtes nicht merklich.

Analyse: 0.1602 g Substanz gaben 24.7 ccm. N bei 16° und 750 mm).

Daraus ergibt sich  $N = 13.29\%$

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $N = 13.08\%$ .

*α-Glucoheptose-diphenylhydrazon.*



Zu 0,5 g in wenig Wasser gelöster α-Glucoheptose wird 1 g Diphenylhydrazin und 20 ccm. absoluter Alkohol hinzugefügt und die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei scheidet sich das Hydrazon in Gestalt von weissen Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als lange spiessige Nadeln erscheinen. Nach längerem Stehenlassen saugt man ab und entfernt das überschüssige Hydrazin durch mehrfaches Nachwaschen mit Alkohol von 96% und Aether. Dabei bleibt das Hydrazon weiss und vollständig rein zurück. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Drehung: 0.1 g. in 10 ccm. H<sub>2</sub>O gelöst, war optisch inactiv.

Analyse: 0.1833 g Substanz gaben 11.8 ccm. N (bei 14° und 756 mm).

Daraus ergibt sich  $N = 7.53\%$

Berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $N = 7.45\%$ .

Was nun die quantitative Bestimmung der α-Glucoheptose im Harn anbetrifft, so gestaltet sich die Methode folgendermaassen:

100 ccm. Harn, in denen 0,4000 g α-Glucoheptose gelöst waren, werden mit einigen Tropfen 30% iger Essigsäure angesäuert, auf dem Wasserbad bis auf 20 ccm. eingedampft und mit 40 ccm. heissem Alkohol von 96% versetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte filtrirt man von den aus-

geschiedenen Uraten und anorganischen Salzen ab und wäscht sorgfältig mit 50 ccm. Alkohol von 50–60° nach. Zu dem Filtrat setzt man 0.9 g reines Diphenylhydrazin und erwärmt in einem Becherglas eine Stunde im siedenden Wasserbade. Nach 24-stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Krystallmasse<sup>1)</sup> in einem Gooch-Tiegel ab, indem man zunächst immer die Mutterlaugen zum Nachspülen verwendet, und wäscht schliesslich mit absolutem Alkohol und Aether nach. Sodann trocknet man den Gooch-Tiegel im Trockenschrank bei 75° zur Gewichtsconstanz, wobei das Hydrazon höchstens einen schwach violetten Schimmer annehmen darf.

Es wurden gefunden: 0,6889 g Hydrazon, entsprechend 0,3844 g  $\alpha$ -Glucoseptose = 98,6° n der angewandten Menge.

#### *$\alpha$ -Glucoseptosazon.*

Von dem in der üblichen Weise dargestellten Osazon wurden zwecks Drehungsbestimmung 0,15 g im Pyridin-Alkoholgemisch nach C. Neuberg gelöst und im Decimeterrohr bei Natriumlicht polarisirt. Die Drehung betrug + 0° 30'.

#### *Eine neue Farbenreaction der $\alpha$ -Glucoseptose.*

Bekanntlich gelingt der Nachweis von Kohlehydraten selbst bei grosser Verdünnung durch Farbenreactionen: indes ist, wie C. Neuberg<sup>2)</sup> kürzlich betont hat, mit Hülfe derselben eine Differentialdiagnose zwischen den einzelnen Zuckerarten nur sehr unvollkommen zu erzielen. So hat Neuberg gezeigt, dass z. B. die Seliwanoff'sche Resorcinreaction den Ketozuckern aller Reihen zukommt, und auch die für Pentosen als charakteristisch betrachtete Spektralreactionen mit Orcin und

1) Mitunter ging bei späteren Bestimmungen die Abscheidung der Krystalle nur langsam und wenig ausgiebig vor sich. Es wurde dann die Lösung zum dicken Syrup eingeengt, nochmals mit möglichst wenig heissem Alkohol von 99,8° n aufgenommen und wiederum im Exsiccator stehen gelassen. Gewöhnlich war dann die Lösung am nächsten Tage zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

2) C. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie. 31. 564 (1901).

Phloroglucin haben sich genanntem Autor als mehrdeutig erwiesen. Ich habe nun die  $\alpha$ -Glucoseptose auf ihr Verhalten gegenüber den salzsauren Lösungen der genannten 3 Phenole geprüft. Wie zu erwarten, tritt das Resorcin nicht in Reaction, dagegen die beiden andern Körper. Ueberraschender Weise geben sie Spektralreactionen, die der von Tollens beschriebenen Pentosenreaction ausserordentlich ähnlich sind.

Die Anstellung der Orcinprobe geschah folgendermaassen:

Zu 5 ccm. einer 0,1%igen Lösung von  $\alpha$ -Glucoseptose wurden ein paar Körnchen Orcin und 5 ccm. rauchender Salzsäure hinzugethan. Schon bei gelindem Erwärmen nahm die Lösung einen rosafarbenen Ton an, der immer dunkler wurde, und nach kurzem Kochen trübte sich die Lösung und wurde blauroth. Nach E. Salkowski mit Amylalkohol ausgeschüttelt, änderte sich die Farbe ähnlich wie bei den Pentosen und wurde etwas violettstichig; im Spektroskop sah man einen schmalen Streifen im Anfang des Roth und einen breiten dunkeln Streifen im Grün, der sich bis ins Blau hineinzieht und im Vergleich zum Pentosenstreifen deutlich nach rechts verschoben ist. — Auch bei noch dünneren Lösungen fiel die Probe positiv aus, und ebenso konnte ich bei Zusatz von Eisensalzen nach Angabe von M. Bial<sup>1)</sup> ein Stärkerwerden der Reaction beobachten.

Die Probe mit Phloroglucin wurde in derselben Weise angestellt: auch hier trat schon nach kurzem Kochen starke Trübung und dunkelrothe Färbung, aber mit einem bräunlichen Ton ein. Dementsprechend war auch der Auszug mit Amylalkohol braunroth und zeigte, mit dem Spektroskop betrachtet, einen breiten Absorptionsstreifen im Grün.

Ich glaube nun, dass dieser Befund nicht des Interesses entbehrt, wenn man bedenkt, dass die  $\alpha$ -Glucoseptose ein Zucker ist, der eine ungerade Kohlenstoffanzahl im Molekül enthält, und wenn man ferner bedenkt, dass auch, wie Neuberg<sup>2)</sup> dies gezeigt hat, vom Glycerinaldehyd, dem Aldehyd-

<sup>1)</sup> M. Bial, Deutsche med. Wochenschr., 1902.

<sup>2)</sup> C. Neuberg, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie, 51, 271 (1901).

zucker der 3- Kohlenstoffreihe, die Orcin- und Philoroglucinprobe sehr schön gegeben wird. Da anderseitig weder Glycolaldehyd noch Aldotetrose noch Aldohexose die genannten Spektralerscheinungen geben, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der positive Ausfall beider Farbenreactionen geknüpft ist an eine unpaare Kohlenstoffanzahl im Molekül des Zuckers. Diese Verhältnisse erinnern an ähnliche Vorgänge, wie sie von Cornu und Lecoq de Boisbaudran bei der Lage der Spectrallinien homologer Elemente beobachtet sind.

### B. Physiologisches.

Ich berichte zunächst über Versuche, die zu dem Zweck angestellt waren, das Verhalten der  $\alpha$ -Glucosheptose im thierischen Organismus zu erforschen. Sie erstreckten sich auf Darreichung des Zuckers per os und auf subcutaner und intravenöser Verabfolgung und wurden, um Vergleichsresultate zu erhalten, an einem und demselben Kaninchen ausgeführt. Das Thier hatte, um dies gleich vorwegzunehmen, ein Gewicht von 2500 g und erhielt täglich dieselbe Nahrung, bestehend in 300 g Kohl, 150 g Mohrrüben und 50 g Hafer. Die Versuche wurden in 5tägigen Intervallen angestellt und hatten folgendes Ergebniss:

#### I. Versuch.

Das Thier erhält 5,0 g  $\alpha$ -Glucosheptose in 25 ccm. Wasser mittelst Schlundsonde per os.

Urin (24 Stunden): 300 ccm.

Reaction: sauer.

[Orcinprobe]: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung =  $-0,2^{\circ}$  Glucose,

= 0,52 g Heptose (in 100 ccm.),

also in 300 ccm. = 1,56 g Heptose.

Diphenylhydrazon: 300 ccm. Harn gaben

= 2,65 g

= 1,47 g  $\alpha$ -Glucosheptose,

d. i. 29,4 % der verabreichten Menge.

Der 24 Stunden später gelassene Harn war optisch inactiv und enthielt weder in diesem noch in allen folgenden Versuchen einen durch Diphenylhydrazin fällbaren Zucker. Ebenso fanden sich in den Fäces niemals Spuren von  $\alpha$ -Glucoheptose.

### II. Versuch.

Dasselbe Kaninchen erhält nach 5tägiger Ruhe 5.0 g  $\alpha$ -Glucoheptose subcutan.

Urin (nach 24 Stunden): 235 cem.

Reaction: schwach sauer.

Orcinprobe: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung =  $-0.4^{\circ}$  Glucose.

= 1.04 g Heptose in 100 cem.

also in 235 cem. = 2.44 g  $\alpha$ -Glucoheptose.

Diphenylhydrazon aus 235 cem.: 3.9325 g.

= 2.196  $\alpha$ -Glucoheptose.

d. i. **43.92** % der verabreichten Menge.

### III. Versuch.

Dasselbe Kaninchen erhält nach 5tägiger Pause 3.0 g  $\alpha$ -Glucoheptose intravenös.

Urin: (24 Stunden): 300 cem.

Reaction: amphoter.

Orcinprobe: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung =  $-0.2^{\circ}$  Glucose.

= 0.52 g Heptose (in 100 cem.)

mithin in 300 cem. = 1.56  $\alpha$ -Glucoheptose.

Diphenylhydrazon aus 300 cem.: 2.698 g.

= 1.507 g  $\alpha$ -Glucoheptose.

d. i. **50.23** % der verabreichten Menge.

Vergleicht man die Resultate aus diesen 3 Versuchen, so tritt auch bei der  $\alpha$ -Glucoheptose die bekannte Thatsache in Erscheinung, dass der Zucker am besten auf dem Wege durch den Darm ausgenutzt wird, weniger gut bei subcutaner Darreichung und am schlechtesten, wenn man ihn direkt in die Vene spritzt. Da die  $\alpha$ -Glucoheptose zu den Zuckern gehört, die nicht gähren, so bestätigt ferner der erste Versuch den von M. Cremer<sup>1)</sup> aufgestellten Satz, dass nicht gährender Zucker schwerer assimiliert wird als gährender.

<sup>1)</sup> M. Cremer, Zeitschr. f. Biol. 1900.

*Glycogenversuche.*

Nach den Untersuchungen von C. v. Voit und seinen Schülern nimmt man an, dass gewisse Zuckerarten die Fähigkeit besitzen, direkt in Glycogen überzugehen: doch ist ohne Weiteres nur für die Glucose ersichtlich, dass sie durch einfache Wasserabspaltung in Glycogen übergehen kann. Bei seinen Glycogenversuchen nun mit l-Arabinose, einem Zucker der 5-Kohlenstoffreihe, war E. Salkowski<sup>1)</sup> von dem Gedanken ausgegangen, durch Verfütterung einer Pentose vielleicht zu einem Glycogen mit 5 Kohlenstoffatomen zu gelangen, der sich jedoch nicht bestätigt hat. Aehnliche Erwägungen leiteten mich bei meinen Glycogenversuchen mit  $\alpha$ -Glucoseptose. Sie waren aber, wie ich gleich von vorneherein betonen möchte, ebenfalls erfolglos: auch ich fand in den Lebern der mit dem 7-Kohlenstoffzucker gefütterten Thiere das gewöhnliche Glycogen, das sich nach der Hydrolyse durch die Analyse des Osazons als Traubenzucker erwies.

Was nun die Versuchsanordnung anbetrifft, so wurden zu den Versuchen Kaninchen verwandt, die ich so lange hungern liess, bis sie annähernd  $\frac{2}{5}$  ihres Anfangsgewichtes verloren hatten. Das dauerte im ersten Versuch 9 Tage, im zweiten 8 und im dritten sogar 12 Tage. Die Thiere erhielten dann mittelst Schlundsonde 6 g  $\alpha$ -Glucoseptose stets in zwei Portionen à 3 g in Wasser gelöst in dreistündigem Zwischenraum und wurden 20 Stunden nach der ersten Fütterung getödtet. Die Leber verarbeitete ich auf Vorschlag meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. E. Salkowski folgendermaassen:

Sobald die Leber dem Thiere entnommen war, wurde sie zerkleinert und in die 4fache Menge ihres Gewichts von 96° ige Alkohol gethan, nach 2 Tagen der Alkohol gewechselt, ebenso wiederum nach 2 Tagen mit frischem Alkohol—von 99,8° ige behandelt und nach abermals 2 Tagen unter Aether gebracht und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der Aether abfiltrirt und die Leber in einer Reibescheibe zu einem

1) E. Salkowski, Diese Zeitschr., Bd. XXXII, S. 393

feinen Pulver verrieben. Dieses Pulver zeigte durchschnittlich den vierten Theil des Anfangsgewichts der Leber. Die Verarbeitung auf Glycogen geschah nach der Pflüger-Külz'schen Methode, deren Ausführung näher zu beschreiben ich mir wohl ersparen darf. Bemerken möchte ich jedoch, dass das Aufschliessen der Lebersubstanz mit Kali nach der mit Alkohol und Aether vorhergegangenen Behandlung eine wesentliche Zeitersparniss bot. Nach einer halben bis dreiviertel Stunden war die Leber vollkommen gelöst, ohne dass kleine Klümpchen oder, wie das sonst mitunter der Fall ist, ein feines Häutchen sich an der Oberfläche gebildet und dadurch die Auflösung verzögert hätte. Aus diesem Grunde kann die oben beschriebene Art der Vorbehandlung der Leber warm empfohlen werden. Die zur Extraction der Leber verwandten Alkohol- und Aethermengen wurden aufgehoben, eingeeengt und ihr etwaiger Gehalt an Zucker durch Titration bestimmt.

Die Versuche gestalteten sich im Einzelnen folgendermaassen:

### I. Versuch.

Weisses Kaninchen. Anfangsgewicht 2100 g, nach neun-tägigem Hungern 1350 g. Am 10. Hungertage 6 g  $\alpha$ -Glucose in Wasser gelöst mittelst Schlusssonde in 2 Portionen in dreistündigem Zwischenraum. Getödtet 20 Stunden nach der ersten Dosis.

Leber 40 g, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether 10 g, enthält **0,2053** g — durch Umfällen gereinigtes — Glycogen. Der alkoholische und ätherische Rückstand wird nach der Einengung mit Wasser aufgenommen und zeigt bei Titration mit Fehling einen Gehalt von **0,4182** g Zucker.

Urin: 70 cem., freiwillig gelassen und aus der Blase ausgepresst.  
Reaction: schwach alkalisch.

Orcinreaction: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung = —0,2% Glucose.

= 0,52 g  $\alpha$ -Glucose (in 100 cem.).

mithin in 70 cem. Harn = 0,364 g  $\alpha$ -Glucose.

Diphenylhydrazon aus 60 ccm. Urin = 0,4850 g.  
 = 0,271 g  $\alpha$ -Glucoseptose,  
 mithin in 70 ccm. = 0,3057 g  $\alpha$ -Glucoseptose,  
 d. i. 5,095 % der verabreichten Menge erscheinen im Harn.

## II. Versuch.

Hellgraues Kaninchen, Anfangsgewicht 2600 g, nach 8tägigem Hungern 1625 g. Am 9. Hungertage 6 g  $\alpha$ -Glucoseptose in 40 ccm. Wasser gelöst mittelst Schlundsonde in 2 Portionen in dreistündigem Zwischenraum. Getödtet 18 Stunden nach der ersten Dosis.

Leber: 38 g, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether 9 g liefert 0,3627 g Glycogen.

Der wässerige Auszug aus dem Alkohol-Aether-Rückstand zeigt bei der Titration mit Fehling 0,3714 g Zucker.

Urin: 50 ccm. (der Blase entnommen).

Reaction: neutral.

Orcinprobe: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung =  $-0,3^{\circ}$  Glucose.

= 0,78 g  $\alpha$ -Glucoseptose (in 100 ccm.).

mithin in 50 ccm. = 0,39 g  $\alpha$ -Glucoseptose.

Diphenylhydrazon aus 42 ccm. = 0,5728 g.

= 0,320 g  $\alpha$ -Glucoseptose.

folglich in 50 ccm. = 0,3610 g  $\alpha$ -Glucoseptose.

d. i. 6,01 % der verabreichten Menge.

## III. Versuch.

Dunkelgraues Kaninchen, Anfangsgewicht 3150 g, nach 12tägigem Hungern 2190 g. Am 13. Hungertage 6 g  $\alpha$ -Glucoseptose in derselben Weise verabreicht wie bisher. Getödtet 20 Stunden nach der ersten Dosis.

Leber 38 g, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether 9,1 g, enthält 0,4826 g Glycogen.

Der wässerige Auszug aus dem Alkohol-Aether-Rückstand wird zur Aufhellung der Trübung mit Natriumcarbonat und Calciumchlorid versetzt und gleich darauf filtrirt. Die Titration mit Fehling ergab einen Zuckergehalt von 0,5017 g.

Urin: 80 ccm., freiwillig gelassen und aus der Blase ausgepresst.

Reaction: neutral.

Orcinprobe: positiv.

Reduction: positiv.

Drehung =  $-0,2^{\circ}$  Glucose.

= 0,52 g  $\alpha$ -Glucose in 100 ccm.

mithin in 80 ccm. = 0,416  $\alpha$ -Glucose.

Diphenylhydrazin aus 65 ccm. = 0,5554 g.

= 0,3103 g  $\alpha$ -Glucose.

folglich in 80 ccm. = 0,3816 g  $\alpha$ -Glucose.

d. i. **6,36%** der verabreichten Menge.

Zur Feststellung der Natur des gefundenen Glycogens wurde die gesammte Menge auf dem Wasserbad in einem Messkolben von 100 ccm. mit 3,0% iger HCl-Lösung mehrere Stunden lang digerirt, auf 100 ccm. aufgefüllt, dann filtrirt und das wasserklare, etwas gelblich gefärbte Filtrat behufs vorläufiger Orientirung polarisirt. Es zeigte im Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von  $0,8^{\circ}$ , was der Gesamtglycogenmenge (1,0506 g) annähernd entspricht. Zur Entfernung der Salzsäure wurde die Lösung so lange mit Bleicarbonat versetzt, bis sie nicht mehr aufbrauste, abermals filtrirt und dem Filtrat 4,0 g reines Phenylhydrazin hinzugegeben. Nach 30 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbad fiel ein hellgelbes Osazon in reichlicher Menge aus, dessen Quantität beim Erkalten und besonders nach 24stündigem Stehen noch erheblich zunahm. Es wurde von der Mutterlauge abgesaugt und aus Wasser und Alkohol einmal umkrystallisirt: darnach war es vollkommen analysenrein. Der Schmelzpunkt des Osazons lag bei  $203^{\circ}$ .

Drehung: 0,1 g im Pyridin-Alkoholgemisch nach C. Neuberg zeigte eine Linksdrehung von  $0,8^{\circ}$ , Neuberg gibt für 0,2 g eine Linksdrehung von  $1,5^{\circ}$  an; die Uebereinstimmung ist also befriedigend.

Analyse: 0,1830 g Substanz gaben 24,7 ccm. N (bei  $16^{\circ}$  und 750 mm.).

Daraus ergibt sich **N = 15,51%**.

Berechnet für  $C_{15}H_{22}O_4N_4$  **N = 15,64%**.

Wir haben es hier also offenbar mit einem aus Traubenzucker stammenden Glycogen zu thun: Ob es nun aus dem verfütterten Material durch Umwandlung des 7-Kohlenstoffzuckers in einen solchen von 6 Kohlenstoffatomen entstanden ist, oder ob es einzig und allein gespartes Glycogen ist, das mit voller Sicherheit zu entscheiden, entzieht sich uns.

Was den Zuckergehalt des alkoholischen und ätherischen Leberextractes anbetrifft, so ist er nicht ganz unbedeutend, im dritten Versuch sogar 0.5 g. Ob nun dieser Zucker schon in der Leber präformirt war oder erst postmortal durch fermentative Wirkung gebildet worden ist, möchte ich nicht entscheiden.

Während die Orcinreaction in der ersten Versuchsreihe keinen besonderen Werth beanspruchen konnte — was ich durch das Klammerzeichen andeuten wollte —, da die Kaninchen mit pentosenreichem Futter ernährt wurden, tritt sie in den letzten 3 Versuchen wieder in ihr volles Recht. Denn hungernde Kaninchen geben, worauf bereits Neuberg und ich<sup>1)</sup> und vor Kurzem erst wieder P. Mayer<sup>2)</sup> hingewiesen haben, die Orcinreaction nicht. Somit ist ihr positiver Ausfall auf die verfütterte und zum Theil wieder im Harn erschienene  $\alpha$ -Glucoseptose zurückzuführen, um so mehr, als sie in der für diesen Zucker beschriebenen charakteristischen Weise verlief und den breiten Streifen im Grün im Spektroskop zeigte.

Endlich zeigen auch diese Versuche, dass die Assimilationsgrenze, was auch neulich von Neuberg und mir bei unsern Versuchen mit Arabinose beobachtet wurde, bei Hungerthieren wesentlich höher liegt als bei normal ernährten Thieren. Denn während in dem ersten Versuch der ersten Versuchsreihe von der per os verabfolgten  $\alpha$ -Glucoseptose nur 70% verbrannt wurden, stieg die Ausnutzung in den beiden letzten Glycogenversuchen auf fast 94% und im ersten Glycogenversuch noch etwas darüber hinaus.

1) C. Neuberg u. J. Wohlgemuth, l. c.

2) P. Mayer, Beiträge zur chem. Physiol. II, S. 217 (1902).