

# Über das Schicksal cyklischer Terpene und Kampfer im tierischen Organismus.

(Fünfte Mitteilung).

## Über das Verhalten des Sabinols im Tierkörper.

Von

**Emil Fromm.**

(Aus der medizinischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.)

(Der Redaktion zugegangen am 3. Februar 1904.)

In Gemeinschaft mit Paul Clemens habe ich vor einigen Monaten eine Arbeit über das Schicksal des Sabinols im Tierkörper veröffentlicht.<sup>1)</sup> Wir haben dort beschrieben, wie wir aus dem Harn von mit Sabinol vergifteten Kaninchen das Baryumsalz einer gepaarten Glykuronsäure und die gepaarte Glykuronsäure selbst isoliert haben. Beide Stoffe kristallisieren leider nicht, und wir waren deshalb nicht in der Lage, diese beiden Verbindungen mit Sicherheit als rein zu bezeichnen. Da indessen die Analysen der genannten nach Möglichkeit gereinigten Verbindungen stets Zahlen lieferten, welche in keiner Weise mit der normalen Sabinolglykuronsäure übereinstimmten, haben wir unsere gepaarte Glykuronsäure gespalten, um zu untersuchen, ob die abgespaltene Glykuronsäure oder deren Lacton identisch mit der gewöhnlichen Glykuronsäure (aus Euxanthinsäure) sei oder nicht.

Dies schien aber keineswegs der Fall zu sein. Wir erhielten zwar schöne Kristalle eines Lactons, welches nur wenige Grade niedriger schmolz als Glykuron und welches sogar bei der Analyse die für Glykuron  $C_6H_8O_6$  berechneten Werte lieferte, wir fanden aber erstens, daß die Werte für das nächst niedrigere Homologe  $C_5H_6O_5$  fast die gleichen waren wie für das Glykuron, und zweitens gelang es uns, aus unserem Lacton nach der Vor-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XL, S. 251.

schrift von Giemsa<sup>1)</sup> eine Semikarbazidverbindung herzustellen, welche bei 205° unter Zersetzung schmilzt, während Giemsa den Schmelzpunkt der Semikarbazidverbindung des Glykurons auf 188° angibt.

Diese große Schmelzpunktdifferenz sprach zu deutlich dafür, daß unsere Glykuronsäure verschieden von der gewöhnlichen sein mußte, und da unser damaliges Material zu weiteren Untersuchungen und Analysen nicht ausreichte, habe ich die langwierige und mühselige Arbeit übernommen, durch Verfütterung von 300 g Sabinol neues Material zur Entscheidung der Frage nach der Natur der neuen Glykuronsäure herbeizuschaffen. Mit Hilfe des in der vorigen Mitteilung beschriebenen komplizierten Verfahrens gelang es, einige Gramm des schön kristallisierten Lactons zu erhalten. Mit diesem Material wurde zunächst eine Bestimmung der optischen Aktivität ausgeführt.

2,2038 g Lacton gelöst in 19,2646 g Wasser zeigten im 200 mm-Rohre eine Drehung von + 3,85°, was einer spezifischen Drehung von  $[\alpha]_D = + 16,88^\circ$  entspricht. Thierfelder<sup>2)</sup> beobachtete für Glykuronsäureanhydrid eine spezifische Drehung von + 19,25°, Mann und Tollens<sup>3)</sup> beobachten für dieselbe Substanz durchschnittlich + 18,25°, mindestens 17,99°. Demnach ist die Drehung unseres Glykurons nur um ein geringes schwächer als die des gewöhnlichen Lactons, zumal wenn man in Betracht zieht, daß die von mir verwendete Lösung etwas konzentrierter war als die von Mann und Tollens verwendeten.

Obwohl nun das von mir neu dargestellte Glykuron sowohl in seinem Schmelzpunkt wie in seinen analytischen Daten als auch in seiner spezifischen Drehung sehr nahe mit dem gewöhnlichen Glykuron übereinstimmt, so zeigte doch die nach der Vorschrift von Giemsa nunmehr in größeren Mengen neu bereitete Semikarbazidverbindung wieder den von Clemens und mir schon früher beobachteten Schmelz- und Zersetzungspunkt 205°. Die Analyse dieser Semikarbazidverbindung zeigte indessen, daß hier keineswegs etwa die Semikarbazidverbindung

<sup>1)</sup> Ber. XXXIII, S. 2996.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 398.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann., Bd. 290, S. 156.

eines Penturonsäureanhydrids  $C_6H_9O_5N_3$ , sondern sicher die Semikarbazidverbindung eines Glykuronsäureanhydrids  $C_7H_{11}N_6O_3$  vorliegt:

Ber. f. $C_6H_9O_5N_3$	C = 35.5 %	H = 4.4 %	N = 20.7 %
Ber. f. $C_7H_{11}N_6O_3$	36.1 %	4.7 %	18.0 %
Gef.	36.56 %	5.08 %	17.8 %
			17.33 %

So sprechen also alle mit kristallisierten und daher zuverlässig reinen Stoffen gewonnenen Resultate, Schmelzpunkt, Drehung und Analyse des Lactons sowie die Analyse der Semikarbazidverbindung für die Identität der an Sabinol gepaarten Glykuronsäure mit der gewöhnlichen Glykuronsäure. Gegen diese Identität sprach einzig und allein die Differenz in den einerseits von Giemsa und andererseits von mir beobachteten Schmelzpunkten.

Auf meine Bitte hat mir Herr Giemsa in liebenswürdiger Weise einige Muster seiner schönen Präparate zur Verfügung gestellt, damit ich dieselben mit den meinigen vergleiche. Da zeigte sich nun, daß auch die Semikarbazidverbindung des Herrn Giemsa nicht bei  $188^\circ$ , sondern wie die meinige bei  $202-206^\circ$  schmilzt und sich zersetzt, und daß auch ein Gemenge der beiden Präparate absolut den gleichen Schmelz- und Zersetzungspunkt zeigt. Die Angabe von Giemsa über den Schmelzpunkt dieser Semikarbazidverbindung ist daher leider irrig. Vielleicht beruht dieser Irrtum auf einem Druck- oder Schreibfehler, eine Vermutung, die um so näher liegt, als in dieser Arbeit von Giemsa durchweg bei allen Analysen die berechneten und gefundenen Werte mit einander vertauscht sind.

Somit ist die an Sabinol gepaarte Glykuronsäure die gewöhnliche Glykuronsäure und keine neue und die Semikarbazidverbindung des Glykuronsäurelactons schmilzt unter Zersetzung bei  $202-206^\circ$ , je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens und nicht, wie Giemsa angegeben hat, bei  $188^\circ$ .

Freiburg i. B., Februar 1904.