

# **Über eine neue Art von Glukosurie: Glukosomethylpentosurie.**

Von

**As. Zlataroff.**

(Aus dem chemischen Institut der Universität und dem Kgl. Bakteriologischen Institut in Sofia.)

(Der Redaktion zugegangen am 26. Februar 1916.)

Im folgenden berichte ich über eine Beobachtung, die ich bei Gelegenheit einer quantitativen Zuckerbestimmung im Harne eines Patienten gemacht habe, der wegen eines schweren Diabetes mellitus behandelt wurde und sich im Zustande hochgradiger Abmagerung befand. Der Harn wurde dem bakteriologischen Institut von Herrn San.-Oberst Dr. Saraphoff zur Untersuchung geschickt.

Bei der polarimetrischen Bestimmung des Zuckers hatte sich ein geringerer Wert ergeben als bei der titrimetrischen Bestimmung. Das war ein Hinweis darauf, daß in dem Harne außer der erwarteten Glukose sich noch ein anderer Zucker befinden müsse.

Der Harn wurde zunächst auf Lävulose (Reaktion von Seliwanoff) und auf Pentosen (Reaktion von Allen-Tollens) geprüft. Lävulose und Pentosen waren im Harne nicht vorhanden.

Bei der Phenylhydrazinprobe bekam ich einen ersten Hinweis auf das Vorhandensein einer Pentose im Harne, die jedoch nicht die spezifischen Reaktionen der Pentosen gibt: neben den typischen Krystallbüscheln von Glukosazon fanden sich bogenförmig gekrümmte Krystalle, ähnlich denjenigen des Arabinosazons.

Es wurde nun die Untersuchung des Harnes auf Arabinosazon vorgenommen. Die aus dem Harne ausgefällten Osazone (Glukosazon und das vermutete Arabinosazon) wurden mit Wasser von 60° digeriert. Das Arabinosazon muß dabei in Lösung

gehen, während das Glukosazon ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten des Filtrats bildeten sich auch die oben erwähnten Krystalle, die denjenigen des Arabinosazons ähnlich waren. Der Reinigungsprozeß wurde zweimal mit warmem Wasser wiederholt und schließlich wurde in Aceton umkrystallisiert.

Die im Exsikkator getrocknete Substanz hatte einen Schmelzpunkt von  $187^{\circ}$ . Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:

I. 0,3491 g Substanz gaben 0,8045 g  $\text{CO}_2$  und 0,0418 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0,3090 „ „ „ 0,7112 „  $\text{CO}_2$  „ 0,0375 „  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden  $\left\{ \begin{array}{l} \text{I. : C} = 62,85\% ; \text{H} = 6,71\% \\ \text{II. : C} = 62,77\% ; \text{H} = 6,79\% . \end{array} \right.$

Berechnet für Methylpentosazon ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8$ ): C = 63,16; H = 6,48.

Dieses Ergebnis der Elementaranalyse machte es wahrscheinlich, daß der gesuchte Zucker nicht eine Pentose, sondern eine Methylpentose sei.

Um diesen Schluß näher zu prüfen, habe ich folgendes Verfahren angewandt. 26 g des fraglichen Osazons wurden mit einem Überschuß von Formol im Schüttelapparat acht Stunden lang geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat auf dem Wasserbad eingengt. Die Menge der dabei erhaltenen krystallinischen Substanz betrug etwa 6 g. Sie hatte einen süßen Geschmack und schmolz bei  $93^{\circ}$ .

0,5842 g der krystallinischen Substanz wurden bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Der Wassergehalt betrug 0,0575 g. Das entspricht der Menge des Krystallwassers bei den Methylpentosen. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz betrug  $122^{\circ}$ .

2 g der vom Krystallwasser noch nicht befreiten Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung polarisiert. Das Ergebnis war

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 8,50.$$

Alle diese Befunde weisen darauf hin, daß in dem Harn Rhamnose vorhanden war.

Die Menge der Rhamnose im Harn wurde auch quantitativ bestimmt. 12 ccm des geklärten Harnes, entsprechend 10 ccm des unveränderten Harnes, wurden auf dem Wasserbad eingengt und in 100 ccm Salzsäure von 1,06 spez. Gew. ge-

löst. Die Lösung wurde auf dem Roseschen Metallbad destilliert, wobei nach dem Überdestillieren von 30 ccm der Lösung stets wieder 30 ccm Salzsäure in den Destillationskolben nachgefüllt wurden. Als das Destillat 350 ccm betrug, wurden 0,5 g Phloroglucin, in Salzsäure gelöst, zum Destillat hinzugefügt. Die Mischung wurde gut geschüttelt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde durch ein tariertes Filter filtriert und das Filter mit dem Rückstand im Wägegäschen bei 98° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Menge des Phloroglucids betrug in zwei Analysen:

$$I = 0,1351 \text{ g}$$

$$II = 0,1354 \text{ g.}$$

Das entspricht einem Gehalt von 0,1992 g Rhamnose. Der Harn enthielt somit 1,99% Rhamnose neben einem Gehalt von 8,8% Glukose.

Im Laufe von 20 Tagen wurde der Harn noch zweimal qualitativ, wie oben angegeben, auf Rhamnose geprüft. Beide Mal war Rhamnose vorhanden.

Es entsteht nun die Frage, aus welcher Quelle die im Harn gefundene Rhamnose herkommt: ob sie endogenen oder exogenen Ursprungs ist. Eine Diskussion dieser Frage könnte jedoch nur im Zusammenhang mit der Frage über den Ursprung des im Harn erscheinenden Zuckers beim Diabetes schlechtweg geführt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß dem Patienten genau dieselbe Kost verabfolgt wurde wie allen anderen Kranken, um die maximale Menge des von ihm ausgeschiedenen Zuckers ermitteln zu können.

Zum Schluß seien in der folgenden Tabelle die physikalischen und chemischen Werte für den Harn mitgeteilt, der zur oben erwähnten quantitativen Bestimmung der Rhamnose gedient hatte:

Ausgeschiedene Harnmenge in 24 Stunden	12,5 Liter
Spezifisches Gewicht . . . . .	1,035
Trockenrückstand (100°) . . . . .	12,65 %
Asche . . . . .	0,37 %

Harnstoff . . . . .	0,45	% v. Feuchtgewicht	
Harnsäure . . . . .	0,0187	%	»
Xanthinkörper . . . . .	0,0089	%	»
Zuckergehalt nach Fehling . . . . .	10,8	%	»
» durch Polarisation ermittelt.	9,6	%	» <sup>1)</sup>
Rhamnose . . . . .	1,99	%	»
NaCl . . . . .	0,30	%	»
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,0470	%	»
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,0400	%	»
NH <sub>3</sub> . . . . .	0,0250	%	»
Gesamt-N . . . . .	0,33	%	»
β-Oxybuttersäure . . . . .	0,07	%	» <sup>1)</sup>
Acetacessigsäure . . . . .	nur qualitativ nachgewiesen		
Aceton . . . . .	»		
Kein Albumin			

Interessenten stelle ich gerne kleine Mengen des Materials (Glukosazon + Rhamnosazon) zur Verfügung.

<sup>1)</sup> Der Wert von 9,6% ist durch Abzug der Drehung der β-Oxybuttersäure korrigiert.