

# Zur Kenntnis der gepaarten Glukuronsäure.

## II. Mitteilung.

### Über Phloroglucinglukuronsäure.

Von

**Yoshita Sera.**

(Aus der medizinisch-chemischen Abteilung der Med. Akademie zu Osaka.)

(Der Redaktion zugegangen am 2. März 1914.)

Vor kurzem habe ich <sup>1)</sup> berichtet, daß Orcin im tierischen Organismus mit Glukuronsäure eine Paarung erfolgt und im Harn ausgeschieden wird, und daß die gebildete Orcinglukuronsäure die Zusammensetzung  $C_{13}H_{18}O_9$  besitzt und nicht durch Emulsin gespalten wird.

Jetzt habe ich gefunden, daß auch Phloroglucin im Kaninchenorganismus in eine gepaarte Glukuronsäure übergeführt wird, welche der Orcinglukuronsäure analog konstituiert ist.

Kaninchen bekamen per os 1 g Phloroglucin pro 1 kg Körpergewicht. Der in 12 Stunden gesammelte Harn wurde zur Untersuchung verwendet. Er war klar, reagierte sauer und zeigte eine deutliche Linksdrehung. Die Reduktionskraft desselben war nicht stärker als diejenige des gewöhnlichen Kaninchenharns.

Die linksdrehende Substanz wurde zunächst als Baryumsalz abgetrennt; es geschah dies nach dem Verfahren, welches bei der Isolierung der Orcinglukuronsäure benutzt war.

Das Baryumsalz krystallisierte aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln. Der Baryumgehalt war aber in verschiedenen Präparaten etwas verschieden.

Deshalb habe ich es mittels Kaliumsulfat in das Kaliumsalz umgewandelt, welches aus Eisessig krystallinisch (Prismen) erhalten wurde.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 88, S. 460 (1913).

Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in warmem, so daß es durch Umkrystallisieren aus Wasser ohne großen Substanzverlust gereinigt werden kann. Es zeigt beim Kochen mit Salzsäure eine Rotviolettfärbung, welche bald grünlich-braun wird, und reduziert erst nach dem Kochen mit Mineralsäuren Fehlingsche Lösung.

Die Analysen gaben in verschiedenen, bei 100° C. zum konstanten Gewicht getrockneten Präparaten folgende, miteinander übereinstimmende Zahlen.

1. 0,2455 g Substanz gaben 0,3617 g CO<sub>2</sub> und 0,1000 g H<sub>2</sub>O.
2. 0,1832 „ „ „ 0,0445 „ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
3. 0,1816 „ „ „ 0,0444 „ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. 0,1390 „ „ „ 0,0340 „ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> K:
1. C = 40,18%	C = 40,21%
H = 4,53%	H = 4,19%
2. $\left\{ \begin{array}{l} 10,90\% \\ 10,97\% \\ 10,98\% \end{array} \right.$	K = 10,95%
3. K = $\left\{ \begin{array}{l} 10,90\% \\ 10,97\% \\ 10,98\% \end{array} \right.$	K = 10,92%
4. $\left\{ \begin{array}{l} 10,90\% \\ 10,97\% \\ 10,98\% \end{array} \right.$	

Es geht hieraus hervor, daß auch die Bildung der Phloroglucinglukuronsäure aus den Komponenten anscheinend ohne Wasseraustritt vor sich geht.

0,2190 g des Kaliumsalzes, in 15 ccm Wasser gelöst, drehten im 1 dm-Rohr 1,18° nach links.

$$[\alpha]_D = -80,82^\circ.$$

Das Kaliumsalz wurde mit 5%iger Schwefelsäure gespalten, das Spaltungsgemisch mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich war und sich beim Umkrystallisieren aus letzterem in farblosen Prismen ausschied. Die Substanz schmeckte süßlich, schmolz bei 200—208° C. und gab eine Eisenchloridreaktion.

Die mit Äther erschöpfte Flüssigkeit gab die Trommersche Probe und zeigte eine deutliche Rechtsdrehung.

Also gab das Kaliumsalz bei der Spaltung Phloroglucin und Glukuronsäure.

Da Phloroglucinglukosid, Phlorin, welches neuerdings von

E. Fischer und H. Strauss<sup>1)</sup> synthetisch, von M. Cremer und R. Seuffert<sup>2)</sup> als ein Spaltungsprodukt des Phlorhizins gewonnen wurde, nach der Angabe der ersteren Autoren durch Emulsin leicht gespalten wird, so interessierte es mich vor allem, zu untersuchen, ob die Phloroglucinglukuronsäure von dem genannten Enzym angegriffen wird oder nicht.

1,0207 g des Kaliumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert und in zwei Portionen geteilt, von denen die eine nach Zusatz von 0,8 g Emulsin und Toluol, die andere nach Zusatz von Toluol allein im Brutofen aufbewahrt wurde. Nach 24 Stunden wurden die beiden mit Essigsäure stark angesäuert und gründlichst ausgeäthert. Die beiden Ätherextrakte hinterließen beim Verjagen des Äthers — und der Essigsäure — gar keinen Rückstand.

Es geht daraus hervor, daß die Phloroglucinglukuronsäure im Gegensatz zu Phlorin nicht durch Emulsin gespalten wird, und dies spricht mit Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie nicht glukosidisch konstituiert ist.

<sup>1)</sup> Chem. Ber., Bd. 45, S. 2467 (1912).

<sup>2)</sup> Chem. Ber., Bd. 45, S. 2565 (1912).

---