¿HI HA METILGLIOXAL EN ALGUNES ORINES?

per

A. PI SUÑER

M. FARRAN

En 1931 (1) afirmàrem la presència de metilglioxal en algunes orines diabètiques. L'any següent (2) ratificàrem aquesta afirmació, després d'haver isolat i identificat la hidrazona corresponent. R. Müller (3) discuteix els nostres resultats, i diu que li sembla sorprenent que una substància tan inestable com el metilglioxal es trobi a l'orina. Repetits fets han demostrat que no té cap valor aquesta objecció teòrica, perquè després de nosaltres, altres investigadors (4) han confirmat la possibilitat de la metilglioxalúria. Però tot seguit, diu Müller, abandonant els raonaments, que aquells resultats nostres són deguts segurament a la presència de glucosa en les orines en qüestió.

A això hem de respondre que nosaltres hem emprat sempre orines sense glucosa. El nus de les nostres diferències amb Müller es troba en què aquest autor no ha pogut aconseguir un precipitat insoluble en alcohol després del tractament de les orines sospitoses amb la 2. 4. dinitrofenilhidrazina, i nosaltres sí. Ja sabem que, precisament, un dels caràcters distintius de la hidrazona del metilglioxal és la insolubilitat en l'alcohol, caràcter que permet de distingir aquesta hidrazona d'altres semblants.

Aquestes diferències en els resultats es podrien explicar, potser, pel fet que Müller intenta de separar el precipitat per centrifugacions repetides, mentre que nosaltres ho fem sobre un filtre Schott. Les centrifugacions exposen a pèrdues del precipitat, quan aquest és molt escàs, com en el cas que ens ocupa. Aquesta circumstància pot fer suposar que no es produeixi un precipitat, perquè aquest s'hagi extingit en les manipulacions. Precisament nosaltres substituírem la centrifugació, proposada per Barrenscheen i Dreguss (5), per la filtració, obligats per les pèrdues de precipitat.

El nostre precipitat insoluble en l'alcohol — el que queda sobre el filtre, després de rentats repetits amb alcohol calent, fins que aquest alcohol surt completament incolor — sempre és escàs, tot i treballar, com hem dit, amb 10-12 litres d'orina. Es recull difícilment per mitjans mecànics, pel fet de la seva mateixa insignificància. Nosaltres el dissolem passant pel filtre nitrobenzol calent. Tot seguit es concentra el nitrobenzol, i hom l'evapora fins pocs centímetres cúbics. Es deixa refredar aquesta solució concentrada en un tub de centrifugador : llavors precipiten petits cristalls, els quals són separats del líquid per centrifugació. Aquests cristalls són rentats repetidament amb èter i posats a secar durant quatre dies en un dessecador amb pentòxid de fòsfor.

Els cristalls tenen els mateixos caràcters cristalogràfics que els que s'obtenen per igual mètode de solucions de metilglioxal. Mostren un punt de fusió igual—298°— al de la hidrazona de metilglioxal. L'anàlisi elemental dóna resultats suficientment aproximats perquè

poguem afirmar que la substància que nosaltres isolem de l'orina és la hidrazona del metilglioxal.

Els resultats de l'anàlisi elemental practicat pel doctor Mosquera, de la Facultat de Ciències de Santiago de Galícia, són els següents:

```
Trobats: C = 42'28 H = 2'63 N = 25'21 per 100 Calculats: C = 41'66 H = 2'80 N = 25'66 per 100
```

Amb tot això, ens sembla la substància prou identificada. I, sobretot, el que es pot dir en absolut és que el precipitat no està constituït per dinitrofenilglucosazona, contràriament a l'afirmació de Müller. Aquesta dinitrofenilglucosazona, obtinguda per nosaltres dóna un punt de fusió de 238°, xifra igual a la que assenyalen Torres i Brossa (6) i Kopp (7). Müller indica, com a punt de fusió de la dinitrofenilglucosazona 259°, com Glaser (8) i Zuckermann (9). Però qualsevol d'aquestes xifres es troba molt lluny de la corresponent al punt de fusió del nostre precipitat, que ja hem dit que és 298°.

Altrament, l'anàlisi elemental és decisiu. Comparem els números amb els que s'obtenen amb l'anàlisi de la nostra osazona i de la de metilglioxal pur. L'anàlisi de la dinitrofenilglucosazona preparada per nosaltres, de punt de fusió 238°, dóna els següents resultats:

```
Trobats: C = 38'87 H = 3'34 N = 19'32 per 100 Calculats: C = 40'1 H = 3'34 N = 20'8 per 100
```

Ni pel punt de fusió, ni per la composició elemental, resulta possible que el nostre precipitat *insoluble en alco-hol*, obtingut d'algunes orines en tractar-les per la 2. 4 dinitrofenilhidrazina, sigui de dinitrofenilglucosazona, la qual, a més, és soluble en alcohol. Devem, doncs, rati-

ficar-nos en la nostra primera conclusió : aquest precipitat és d'hidrazona de metilglioxal. El metilglioxal es trobava en les orines que donaven resultats positius, emprant els nostres mètodes d'anàlisi.

> Institut de Fisiologia. Facultat de Medicina. Barcelona.

BIBLIOGRAFIA

- 1. A. Pi Suñer i M. Farran, C. R. de la Soc. de Biol. CX,
- A. Pi Suñer i M. Farran, Bioch. Zeits., CCI,VI, 241; 1932.
 R. Müller, Hoppe Seyler's Zeits., CCXVII, 253; 1933.
 A. Geiger, Klin. Woch., 1529; 1933. Gruenfelder, Rabinovici, Geiger i Rosenberg, Klin. Woch., 983; 1933, Popoviciu i Munteanu, C. R. de la Soc. de Biol., CXV, 897; 1934.
 Barrenscheen i Dreguss., Bioch. Zeits., CCXXXIII, 305; 1931.
 C. Torres i S. Brossa, An. de la Soc. Esp. de Física y Química, XXXI. 640; 1033.
- mica, XXXI, 649; 1933.
 7. Kopp, Cita de Torres i Brossa; loc. cit.
 8. Glaser, Hoppe Seyler's Zeits., CIXVII, 45; 1927.
 9. Zuckermann, Cita de Müller; loc. cit.