

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXII. HEFT 16.

481. Otto Ruff und Gerhard Ollendorff:
Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern.

BERLIN 1899.

**481. Otto Ruff und Gerhard Ollendorff:
Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Um einen Zucker quantitativ und in reinem Zustande abzuscheiden, kann man sich der Hydrazone oder der Oxime bedienen. Die ersteren werden nach E. Fischer¹⁾ durch Salzsäure oder nach Herzfeld²⁾ durch Benzaldehyd gespalten, die letzteren nach Piloty³⁾ mit Brom zerlegt.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 3218.

²⁾ Diese Berichte **28**, 442. Ann. d. Chem. **288**, 144.

³⁾ Diese Berichte **30**, 1656.

Da die Oxime meist schwer krystallisirt zu erhalten sind, während es fast stets gelingt, mit Phenylhydrazin oder einem seiner Homologen ein Hydrazone zu isoliren, so ist man in der Regel auf die Spaltung der Hydrazone zur Gewinnung reinen Zuckers angewiesen, und diese liefert, soweit die genannten Methoden in Betracht kommen, nach unserer Erfahrung nur bei weniger empfindlichen Zuckern ein befriedigendes Resultat. Wir haben deshalb ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Spaltung der Benzylphenylhydrazone mit Formaldehyd beruht.

Was zunächst die Isolirung der von uns untersuchten Zucker anbetrifft, so erkannten wir in dem Benzylphenylhydrazin das geeignetste Mittel dazu. Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein¹⁾ haben dasselbe schon früher mit Erfolg verwendet. Es zeichnet sich dieses Hydrazin vor dem einfachen Phenylhydrazin durch die leichte Bildungsweise und die Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, vor den anderen substituirten Phenylhydrazinen durch seine einfache Darstellungsweise aus²⁾ Wenn man unter geringer Aenderung der Vorschrift oben genannter Herren nicht in essigsaurer, sondern in neutraler alkoholischer Lösung arbeitet, so erhält man die Hydrazone gleich in ziemlich reinem Zustande. So z. B. das von den beiden Forschern nicht erhaltene

l-Xylosebenzylphenylhydrazon.

Dasselbe krystallisirt, wenn man 3 g Xylose in 5 ccm Wasser gelöst mit einer Lösung von 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm abs. Alkohol mischt und nach gelindem Erwärmen mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem Brei seidenglänzender weisser Nadeln erstarrt. Schmp. 99° (corr.)

$C_{18}H_{22}N_2O_4$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.82.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 0.1 pCt. Das Hydrazon ist in Aether leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.

d-Arabinosebenzylphenylhydrazon

krystallisirt nach dem Zusammengeben der Componenten in 75-procentiger, alkoholischer Lösung sofort. Es schmilzt bei 174° (corr.) ebenso wie das entsprechende *l*-Hydrazon, für das Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein den Schmp. 170° angeben.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.69.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 97, 227.

²⁾ Minunni, Gaz. chim. ital. 22 (2), 219. Wesentlich für die Erzielung guter Ausbeuten ist, dass man das Phenylhydrazin und das Benzylchlorid unter Abkühlung zusammengiebt und dann erst erwärmt.

Es löst sich in Wasser nur spurenweise, in 75 procentigem Alkohol zu 0.09 pCt.

Durch diese geringe Löslichkeit in 75-procentigem Alkohol eignet es sich vorzüglich zu den wichtigen Trennungen der Arabinose von Xylose, Glucose und Galactose. Man löst zu dem Zweck die durch Titration ihrer Menge nach annähernd bestimmten Zucker in der 8-fachen Menge 75-procentigem Alkohol, fügt die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin hinzu und lässt ca. 12 Stunden stehen. Das Arabinosehydrazon wird abgesaugt und das in der Mutterlauge enthaltene Hydrazon des anderen Zuckers durch Wasserezusatz gefällt, oder, nach Verdampfen des Alkohols, direct mit Formaldehyd gespalten. Wir erhielten bei diesen Trennungen die entsprechenden Zucker leicht krystallisirt.

Bezüglich der übrigen Benzylphenylhydrazone konnten wir die Angaben Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's bestätigen mit der Einschränkung, dass der Schmelzpunkt des Hydrazons der *d*-Glucose bei 165^o (corr.) liegt und nicht bei 150^o.

Wir haben ausserdem die Hydrazone der Lyxose, einer Tetrose und einer neuen Biase erhalten, über die wir demnächst berichten werden.

Bei unseren Versuchen nun, aus diesen Hydrazonen nach dem Herzfeld'schen Verfahren die reinen Zucker zu gewinnen, machten wir die üble Erfahrung, dass gelb bis braun gefärbte Syrupe resultirten, die sich mit der Zeit noch etwas dunkler färbten und durch Thierkohle nicht mehr entfärben liessen. Die Syrupe verloren wahrscheinlich in Folge von Condensation ihre ursprüngliche Löslichkeit in Alkohol. Das Hydrazon der Biase liess sich überhaupt nicht vollständig spalten.

Nun hatten wir bei anderen Versuchen das Benzylphenylhydrazon des Formaldehyds, seine leichte Bildungsweise und seine geringe Löslichkeit in Wasser kennen gelernt. Dies führte uns dazu, den Formaldehyd anstatt des Benzaldehyds als Spaltungsmittel der Hydrazone anzuwenden. eine Methode, die grossen Erfolg hatte. Wir erhielten als Endproducte klare, farblose und beständige Syrupe. Ja, wir konnten dieselben sogar, zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds, wiederholt auf dem Wasserbade eindampfen, ohne dass die geringste Zersetzung eintrat.

Die Spaltung geschieht am besten in folgender Weise: 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglas in 2—3 ccm 30—40-procentiger, frisch destillirter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5 Minuten bis 1/2 Std. (je nach dem angewandten Zucker) beginnt sich die Lösung zu trüben: es scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab. Die Reaction ist in längstens einer Stunde beendet. Man kühlt nun ab, entfernt

das Formaldehydhydrizon durch mehrmaliges Ausathern, dampft die wässrige, noch viel Formaldehyd enthaltende Lösung auf dem Wasserbade ein, nimmt den rückständigen Syrup nochmals mit Wasser auf und dampft wieder ein. Diese Operation wird eventuell wiederholt, oder es wird, wo dies möglich ist, die geringe, noch etwa vorhandene Menge Metaformaldehyd durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol entfernt. So erhält man farblose Syrupe, die, soweit die Zucker krystallisirt bekannt sind, nach dem Impfen zu harten Krystallmassen erstarrten.

Wir haben nach dieser Methode eine ganze Anzahl Benzylphenyl-, Diphenyl- und einfache Phenyl-Hydrzone gespalten und zweifeln nicht an ihrer Anwendbarkeit auf die übrigen substituirten Phenylhydrzone. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass bei den einfachen Phenylhydrzonen unser Verfahren vor der Benzaldehydspaltung wesentliche Vortheile nicht besitzt, dass dies aber bei den substituirten Phenylhydrzonen aus den oben ausgeführten Gründen in hohem Masse der Fall ist. Da nun durch die Arbeiten Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's (loc. cit.) die einfachen Phenylhydrzone gegenüber den substituirten an Bedeutung verloren haben, so glauben wir, mit unserem Verfahren ein brauchbares Mittel zur Reindarstellung von Zuckern gefunden zu haben.

Formaldehydbenzylphenylhydrizon

erhalt man beim Eindampfen von Benzylphenylhydrizin mit Formaldehydlösung auf dem Wasserbade als leicht gelb gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol binnen 24 Stunden in centimeterlangen, rein weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 41°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 79.99, » 7.01.

Das Hydrizon ist in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht löslich.

