

dann erschöpfend mit Eisessig ausgekocht. Aus dem Eisessig kristallisierten 7 g Rohprodukt, das durch Umkristallisieren aus Eisessig 2 g reine Verbindung lieferte. Das 8-Oxychinophtalon bildet gelbliche Kristalle, Smp. 324–326°.

4,204 mg Subst. gaben 0,176 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₁₈H₁₁O₃N Ber. N 4,84% Gef. N 4,66%

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung einer Additionsverbindung von 8-Oxychinolin-hydrochlorid mit HgCl₂, ferner von 4,8-Dioxychinaldin, 5-Nitro-7-chlor-8-oxychinolin, 5-Amino-7-chlor-8-oxychinolin, 8-Oxy-7-chlor-5,6,2',3'-pyridochinolin, 5-N-Sulfanilamido-7-chlor-8-oxychinolin, 3-Nitro-5-chlor-6-oxy-acetylacetanilid, 4'-Nitro-, 4'-Amino-chinophtalon und 8-Oxychinophtalon beschrieben, und deren Wirksamkeit auf verschiedene Mikroorganismen untersucht.

Pharmazeutische Abteilung (Leitung: Dr. F. X. Wiederkehr)
der *Ed. Geistlich Söhne AG.*, Wolhusen.

64. Die Ring-Papierchromatographie von Zuckern

von Th. Bersin und A. Müller.

(19. I. 52.)

Bei Gelegenheit von Arbeiten über die Trennung und Identifizierung von Zuckern aus pflanzlichem Material haben wir uns für eine papierchromatographische Methode interessiert, die sich von den bisher üblichen¹⁾ durch einen geringeren Aufwand bei gleicher Genauigkeit auszeichnen sollte: die von *Zimmermann & Nehring*²⁾ für die Trennung von Aminosäuren beschriebene Ring-Papierchromatographie. Danach werden durch Auftropfen der Chromatographie-Lösung aus einer Kapillare auf eine Filtrierpapier-Scheibe, welche zentral mit drei Tropfen des zu analysierenden Materials beschickt worden ist, in einem Exsikkator rasch auswertbare „Ringchromatogramme“ erhalten. Die Methode erwies sich in der Tat als sehr brauchbar. Zur Fixierung der Papierscheiben benutzten wir Ringe aus Plexiglas, deren horizontale Lage mit der Wasserwaage zu überprüfen ist.

Es wurden die R_f-Werte einiger Monosaccharide, zweier Disaccharide, einer Uronsäure, eines Zuckeralkohols und der Ascorbinsäure auf *Whatman*-Nr. 1-Papier mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) bei Raumtemperatur bestimmt. Die infolge der Faserstruktur elliptischen Ringe wurden erst im UV.-Licht lokalisiert und sodann entwickelt.

¹⁾ Vgl. *F. Cramer*, Papierchromatographie. Verlag Chemie 1952.

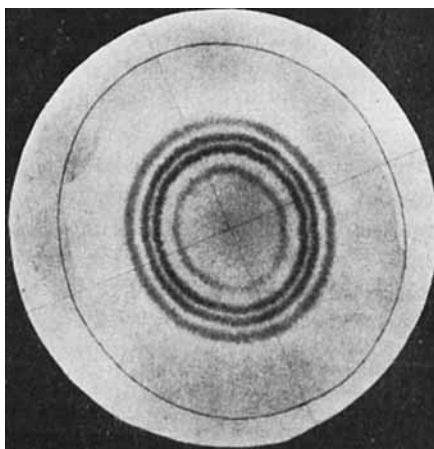
²⁾ *G. Zimmermann & K. Nehring*, *Angew. Ch.* **63**, 556 (1951).

In Luft und in lösungsmittelgesättigter Atmosphäre wurden die gleichen R_f -Werte erhalten. Der Vergleich unserer R_f -Werte mit denjenigen von *Partridge & Westall*¹⁾ (s. Tabelle) zeigt eine gute Parallelität zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Werten.

R_f -Werte der Zucker.

	Ringchromatogramm	Eindimensionale Methode ¹⁾
Lactose	0,33	0,09
Saccharose	0,39	0,14
D-Galakturonsäure . . .	0,395	0,14
D-Galaktose	0,41	0,16
D-Glucose	0,43	0,18
Sorbit	0,44	0,19 ²⁾
L-Sorbose	0,46	0,20
D-Mannose	0,46	0,20
D-Arabinose	0,47	0,21
D-Fructose	0,48	0,23
D-Xylose	0,53	0,28
L-Rhamnose	0,575	0,37
Ascorbinsäure	0,585	0,38

Auch im Harn konnten wir so Glucose, Lactose, Arabinose und Saccharose einwandfrei in kurzer Zeit identifizieren, so dass die Methode zur Differentialdiagnose von Urinzucker geeignet erscheint.



Nachweis von 4 Zuckern nebeneinander: von innen nach aussen Lactose, Glucose, Xylose und Rhamnose; entwickelt mit Anilinphtalat.

¹⁾ *S. M. Partridge & R. G. Westall*, *Biochem. J.* **42**, 238 (1948).

²⁾ *J. G. Buchanan, C. A. Decker & A. G. Long*, *Soc.* **1950**, 3162.

Ein Gemisch von vier Monosacchariden lässt sich, wie die Abbildung zeigt, einwandfrei identifizieren. Zur quantitativen Bestimmung können ausgeschnittene Sektoren des Papierchromatogramms verwendet werden. — Die beschriebene Methode kann dahin erweitert werden, dass 2 oder mehrere Zucker im Gemisch mit selektiven Entwicklern auf ein und demselben Chromatogramm in einzelnen Sektoren nachgewiesen werden können. Voraussetzung ist, dass man die nachzuweisenden Substanzen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographieren kann. In dieser Form eignet sich die Methode besonders zur Trennung von Gemischen, deren Komponenten sehr geringe Differenzen im R_f -Wert aufweisen; so gelang uns beispielsweise der Nachweis von Fructose und Arabinose nebeneinander.

Experimenteller Teil.

Zur Verwendung kamen im Deckel tubulierte Exsikkatoren von 26 cm Durchmesser. Durch den Tubus wurde jeweils ein Rundtrichter eingeführt, dessen Kapillare 5 mm über dem Rundfilter von 25 cm Durchmesser endet. Der Filterrand wurde zwischen 2 Ringe aus Plexiglas geklemmt, um bei fortgeschrittener Lösungsmittelfront das Entstehen von Durchbiegungen im Papier zu vermeiden; diese Wölbungen haben die Ausbildung stark exzentrischer Ellipsen zur Folge. Das Kapillarende des Trichters wird genau über den markierten Kreismittelpunkt der Papierscheibe eingestellt. Tropfgeschwindigkeit 10 Tropfen pro Min. Es wurden jeweils drei Tropfen 1-proz. Lösungen der verschiedenen Zucker in dest. Wasser mit einer Platinöse von 1,5 mm Durchmesser auf den Mittelpunkt der Papierscheibe aufgetragen. Die Laufzeit aller Chromatogramme betrug einheitlich 3 Std. Anschliessend wurde die Lösungsmittelfront markiert und das Filter im Trockenschrank bei 80° getrocknet. Vor der Sichtbarmachung der Zucker durch Entwickler wurden die Zonen im UV.-Licht (*Birtcher* UV.-Lampe, Filter Nr. 627) als helle Ellipsen auf blauem Grunde lokalisiert und mit Bleistift markiert. Die Aldosen, die Lactose und die Galakturonsäure wurden mit Anilinphtalat¹⁾ entwickelt. Saccharose sowie die Ketosen Sorbose und Fructose wurden nach Abbau durch Trichloressigsäure mit Naphtoresorcin²⁾ nachgewiesen. Die Anwendung der Titan-Endiol-Reaktion³⁾ gestattete das Sichtbarmachen der Ascorbinsäure. Sorbit wurde mit Bleitetraacetat⁴⁾ entwickelt.

Zur Bestimmung der R_f -Werte wurden jeweils elf über die Ellipse verteilte Punkte ausgezählt. Die grösste auftretende Differenz der Einzelwerte betrug 0,02. Die in der Tabelle enthaltenen Konstanten sind die arithmetischen Mittel der Einzelbestimmungen.

Zuckernachweis im Urin. Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode zum Nachweis von Zucker im Diabetikerharn diente ein Harn mit 1% Glucose. Der mit Anilinphtalat entwickelte Ring zeigte den erwarteten R_f -Wert von 0,43. Die übrigen Harnbestandteile stören den Zuckernachweis nicht. In gleicher Weise konnten Arabinose, Lactose und Saccharose (je 0,5-proz. Lösungen) auf Grund ihrer R_f -Werte (s. Tabelle) nachgewiesen werden.

Nachweis von Arabinose neben Fructose. 3 Tropfen eines Gemisches aus 2-proz. wässriger Arabinose- und Fructose-Lösung (1:1) wurden, wie oben beschrieben, chromatographiert. Nach Abdecken der einen Hälfte der Papierscheibe mit Glas wurde die Arabinose mit Anilinphtalat entwickelt. Die Fructose wurde auf der zweiten Papier-

¹⁾ *S. M. Partridge*, *Nature* **164**, 443 (1949).

²⁾ *S. M. Partridge & R. G. Westall*, *Biochem. J.* **42**, 238 (1948); *W. G. C. Forsyth*, *Nature* **161**, 239 (1948).

³⁾ *F. Weygand & E. Csendes*, *B.* **85**, 45 (1952).

⁴⁾ *J. G. Buchanan, C. A. Decker & A. G. Long*, *Soc.* **1950**, 3162.

hälfte mit Trichloressigsäure + Naphtoresorein sichtbar gemacht. Es wurden zwei verschieden gefärbte Halbellipsen mit den in der Tabelle angegebenen R_f -Werten erhalten.

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte papierchromatographische Methode des Zuckernachweises beschrieben.

Forschungsabteilung der
Laboratorien Hausmann AG., St. Gallen.

65. Über Cyclopentan-1,3-dione und isomere Enol-lactone.

4. Mitteilung¹⁾.

Einige Reaktionen des Diacetessigsäure-äthylesters

von Rob. Richter.

(19. I. 52.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Substanz „B⁽²⁾“³⁾, die aus Diacetessigester (C-Acetyl-acetessigester) (IV resp. IVa) über die Stufen V¹⁾ und VI¹⁾ bereitet wurde und der auf Grund ihrer Eigenschaften die Struktur eines Cyclopentan-1,3-dions (I) resp. dessen Enolform⁴⁾ oder eines Dihydro-furanons (II) resp. dessen Enolform⁴⁾ zukommen dürfte⁵⁾, drängte sich ein Vergleich mit den Reaktionen des Diacetessigesters⁶⁾ (IV resp. IVa) auf.

Nach *Becker*¹⁾ reagiert Diacetessigester nur mit 1 Mol unsymmetrischem Diphenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon. *Rosengarten*⁸⁾ sowie *Rojahn & Kühling*⁹⁾ erhielten mit 1 Mol Hydrazin das Pyrazol VIII, *Satish Chandra De & Devendra Nath Dutt*¹⁾ mit Semicarbazid ebenfalls VIII neben wenig XVIII. Dementsprechend erhielt ich unter verschiedenen Bedingungen mit 1 Mol Phenylhydrazin resp. 2,4-Dinitrophenylhydrazin die Pyrazolcarbonsäureester IX resp. XI, mit p-Nitrophenylhydrazin X neben Spuren einer höher schmelzenden Substanz (XIX?). Diese Pyrazole gaben in Äthanol keine Färbung mit wässrigem FeCl₃. Bei der Verseifung von IX entstand die Pyrazolcarbonsäure XII, die durch ihren p-Bromphenylester XIII charakterisiert wurde.

¹⁾ 3. Mitteilung: *Rob. Richter*, *Helv.* **33**, 20 (1950).

²⁾ Vgl. „2-Butanoliden-essigester“ von *A. Becker*¹⁾.

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

⁴⁾ Über die Enolformeln, sowie eine Struktur mit H-Brücke siehe 1. Mitteilung¹⁾.

⁵⁾ Über die Eigenschaften der Cyclopentan-1,3-dione im allgemeinen siehe 1. Mitteilung²⁾.

⁶⁾ *James*^{b)} & *Elion*^{c)} entdeckten unabhängig voneinander den Diacetessigester. Die von *Claisen*^{d)} vorgeschlagene Synthese wurde von *Spasow*^{e)} verbessert.