

wie ein Absinken des Wertes der eckigen Klammer in (8) den Zerfall der langgestreckten Zylinder in kurze Bruchstücke begünstigt.

Es ist damit gezeigt, dass bei steigendem Strömungsgefälle infolge der damit zunächst verbundenen Erniedrigung des Zylinderradius a_{II} zunächst eine vergrösserte Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls der Zylinder in kleinere Bruchstücke eintritt (Gleichung 3b) und dass deren Auswirkung dadurch erhöht wird, dass eine Wiedervereinigung durch die Wirkung der Strömung bei den kleinen Bruchstücken mit kleinerer Ausbeute als bei grossen Tropfen zustandegebracht wird.

ZUSAMMENFASSUNG

In einem sich entmischenden System werden Tropfen der einen Phase von der anderen umschlossen. Die Form dieser Tropfen weicht, sobald ein Strömungsgefälle im System aufrechterhalten wird, von der Kugelform ab. Es ist dann Form, Grösse und Orientierung der Tropfen eine Funktion insbesondere von Grenzflächenspannung, Viskosität, Strömungsgefälle und relativem Volumen von suspendierter und umschliessender Phase.

Auf Grund vorangegangener eigener und der Literatur entnommener Untersuchungen wird der Gang dieser Abhängigkeit beschrieben und begründet. Insbesondere wird der bei grossem Strömungsgefälle beobachtete Zerfall langgestreckter dünner in kurze dünne Teilchen darauf zurückgeführt, 1. dass bei *sehr* dünnen Fäden ein rascher Zerfall in Bruchstücke eintritt und 2. dass bei sehr kleinen Tröpfchen die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung bei einem durch die Translation im Strömungsfelde bewirkten Zusammentreffen der Teilchen sehr klein wird. Es wird dann beim Zusammenstoss der Teilchen die von der BROWN'schen Bewegung herführende Translationsgeschwindigkeit von der selben Grössenordnung wie die durch die Strömung bewirkte Relativgeschwindigkeit dieser Teilchen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

154. Papierchromatographische Differenzierung der vier 2-Desoxy-aldohexosen

Desoxyzucker, 34. Mitteilung¹⁾

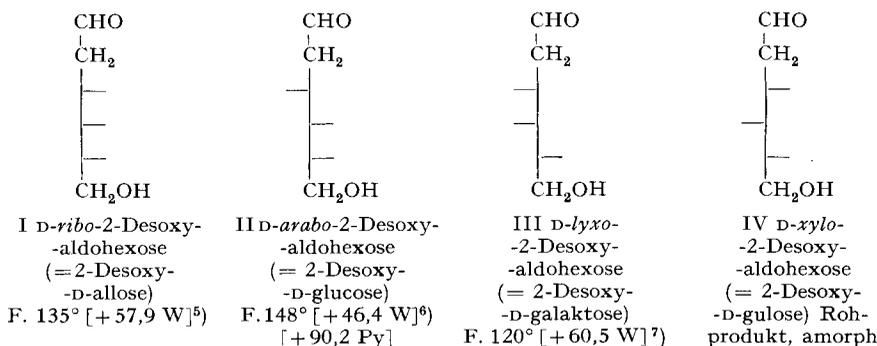
von Z. Kowalewski, O. Schindler und T. Reichstein

(13. V. 60)

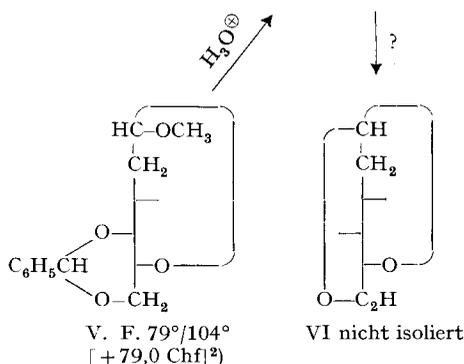
Zur Konstitutionsermittlung einiger Glykoside aus den Samen von *Erysimum perofskianum* FISCH. et MEY. benötigten wir eine papierchromatographische Methode zur Differenzierung der vier theoretisch möglichen Paare von 2-Desoxy-aldohexosen. Von diesen Zuckern sind drei Vertreter der D-Reihe (I, II und III) in krist. Form bekannt. Für eine sichere Differenzierung fehlte das vierte Isomere, die D-xylo-2-Desoxy-aldohexose (= 2-Desoxy-D-gulose = 2-Desoxy-D-idose, IV). Von dieser

¹⁾ 33. Mitteilung: M. T. KRAUSS, HERB. JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, J. Chromatogr. 3, 63 (1960).

waren, soweit wir feststellen konnten, bisher nur Derivate bekannt^{2) 3) 4)}. Für den papierchromatographischen Vergleich haben wir uns ein Rohpräparat von diesem Zucker durch milde saure Hydrolyse des krist. 4,6-Benzal-2-desoxy- α -methyl-D-gulosids- $\langle 1,5 \rangle$ (V)^{2) 3)} bereitet. Es zeigte im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 1)



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln⁸⁾ an.



fünf Flecke⁹⁾. Von diesen war nur der zweite (vom «Start» an gezählt) mit Aniliniumhydrogenphthalat¹³⁾ nachweisbar. Er dürfte dem gesuchten Zucker entsprechen¹⁰⁾. Die anderen (teilweise sehr schwachen) Flecke wurden nur bei Entwicklung mit Vanillin-HClO₄ sichtbar¹¹⁾. Mit diesem Reagens lassen sich bereits ca. 0,005 mg von

²⁾ A. C. MAEHLY & T. REICHSTEIN, *Helv.* 30, 496 (1947).

³⁾ H. HAUENSTEIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* 32, 22 (1949).

⁴⁾ H. HAUENSTEIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* 33, 446 (1950).

⁵⁾ M. GUT & D. A. PRINS, *Helv.* 30, 1223 (1947).

⁶⁾ M. BERGMANN, H. SCHOTTE & W. LECHINSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55, 158 (1922); 56, 1052 (1923).

⁷⁾ F. J. BATES and Associates, *Polarimetry, Saccharimetry and the Sugars*, US. Dep. of Commerce, Nat. Bureau of Standards, p. 460 (Washington 1942).

⁸⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum exp. Teil.

⁹⁾ Der grosse dritte Fleck ist möglicherweise aus zwei nahe aneinander liegenden Flecken zusammengesetzt.

¹⁰⁾ Es soll gelegentlich versucht werden, den Zucker präparativ in reiner Form zu isolieren.

¹¹⁾ Im System von Fig. 2 wurde die 2-Desoxy-D-gulose (IV) nur mit Aniliniumhydrogenphthalat entwickelt. Für eine Wiederholung des Chromatogramms war kein Material mehr verfügbar. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass das verwendete Präparat auch in diesem System mehrere Flecke gegeben hätte.

Schematisierte, aber massgetreue Darstellungen von Papierchromatogrammen¹²⁾

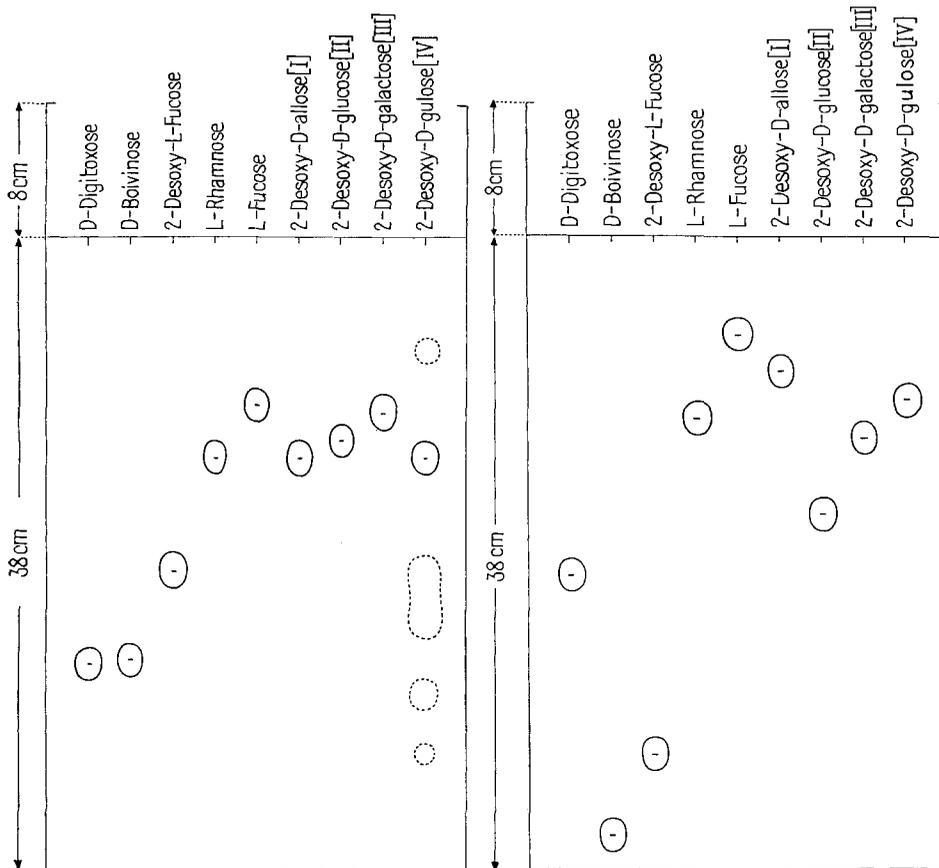


Fig. 1. Bu/W (35%) 14 Std.

Fig. 2. Bu-Mek-(1:1)/Boratpuffer (50%)¹²⁾

Ausführung wie früher¹⁾ beschrieben auf WHATMAN Nr. 1, aber Beladung mit ruhender Phase bei Fig. 1 nur 35% (statt 50%). Entwicklung der normalen Zucker mit Aniliniumhydrogenphthalat¹³⁾, der 2-Desoxyzucker mit Vanillin-HClO₄¹⁴⁾. Beim Vergleich beider Zuckergruppen werden die Papiere zweckmässig vor dem Spritzen auseinander geschnitten.

¹²⁾ Im Boratsystem (Fig. 2) sind nicht nur die absoluten, sondern sogar die relativen Laufstrecken sehr stark von der Beladung des Papiers mit Puffer abhängig und daher oft nicht genau reproduzierbar. Fig. 2 gibt Mittelwerte aus mehreren Versuchen. Die relativen Laufstrecken von L-Fucose und 2-Desoxy-D-allose können sich sogar umkehren. Hingegen war die Differenzierung von I und IV (bzw. ihre relativen Laufstrecken) im System von Fig. 2 gut reproduzierbar.

¹³⁾ S. M. PARTRIDGE, *Nature* 164, 443 (1949). Dieses Reagens ist für normale Zucker sehr geeignet. Bei 2-Desoxyzuckern sind jedoch 0,05–0,1 mg nötig, um einen deutlichen Fleck zu erhalten. Sehr schwache Flecke können durch die Fluoreszenz im UV. oft besser sichtbar werden, vgl. O. RENKONEN & O. SCHINDLER, *Helv.* 39, 1490 (1956).

¹⁴⁾ A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* 31, 2020 (1959). Dieses Reagens ist zum Nachweis von 2-Desoxyzuckern und ihrer Glykoside sehr geeignet, gibt dunkelblaue Flecke. Gewöhnliche Aldosen geben keine eindeutigen Flecke, wohl aber Ketosen.

2-Desoxyzuckern (und ihrer Glykoside) auf Papier nachweisen. – Wir vermuten, dass der grosse, relativ rasch laufende Fleck dem 1,6-Anhydrid VI entspricht. Es ist bekannt, dass Gulose und Idose beim Erwärmen mit wässriger Säure teilweise in 1,6-Anhydride übergehen¹⁵). Eine analoge Anhydridbildung ist auch bei 3-Desoxyzuckern beobachtet worden¹⁶). Wir vermuten, dass sie auch bei 2-Desoxyzuckern eintreten sollte und hier sogar (wie die Glykosidbildung) besonders rasch erfolgen dürfte. Diese Anhydridbildung sollte durch die *Xylo*-Konfiguration stark begünstigt sein¹⁷). Für den papierchromatographischen Vergleich mussten wir uns vorläufig mit dem Rohpräparat begnügen¹⁰).

Die papierchromatographische Differenzierung der vier Isomeren war in den zwei Systemen von Fig. 1 und 2 leicht möglich. Im System von Fig. 1 zeigten lediglich I und IV gleiche Laufstrecken. Zu ihrer Unterscheidung war das Boratsystem¹⁾¹⁸) von Fig. 2 geeignet¹²), ein direkter Vergleich auf dem selben Papi er ist dabei jedoch unerlässlich¹⁹).

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Der eine von uns (Z. K.) dankt dem POLNISCHEN GESUNDHEITSMINISTERIUM sowie der HACO-GESELLSCHAFT, Gümligen, für Stipendien, die ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichen.

Experimentelles. – Es werden die folgenden Abkürzungen benützt: Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, W = Wasser.

Rohe D-xylo-2-Desoxy-aldohexose (= *2-Desoxy-D-gulose* = *2-Desoxy-D-idose*) (IV). 10 mg 4,6-Benzyliden-2-desoxy- α -methyl-D-gulosid-(1,5)³) vom Smp. 102–104° wurden in 1 ml Me gelöst, mit 2 ml 0,1N H₂SO₄ versetzt und 30 Min. auf 70° erwärmt. Hierauf wurde das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung noch 30 Min. auf 60° erwärmt. Dann wurde mit frisch aus Ba(OH)₂ mit CO₂ bereitetem und gut gewaschenem BaCO₃ neutralisiert, filtriert und die klare Lösung im Vakuum eingedampft. Erhalten wurden 5,2 mg blass gelblicher Sirup, der für die papierchromatographischen Versuche diente.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung von roher *D-xylo-2-desoxy-aldohexose* wird beschrieben, womit alle theoretisch möglichen Isomeren der *D*-Reihe bekannt sind. Zur papierchromatographischen Differenzierung dieser Zucker sind zwei Systeme ausreichend.

Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel

¹⁵) L. C. STEWART, E. ZISSIS & N. K. RICHTMYER, Chem. Ber. 89, 535 (1956), und frühere Lit. daselbst.

¹⁶) J. W. PRATT & N. K. RICHTMYER, J. Amer. chem. Soc. 79, 2597 (1957).

¹⁷) Vgl. R. E. REEVES, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1499 (1950); *Advances Carbohydrate Chemistry* 6, 107 (1951).

¹⁸) Bei der früheren Publikation wurde leider vergessen, die Messungen von P. J. ANTIKAINEN sowie P. J. ANTIKAINEN mit V. M. K. ROSSI und mit KAARINA TEVANEN über die Chelatbildung von Zuckern mit Borsäure, arseniger Säure, Germaniumsäure und Tellursäure zu erwähnen, was hiermit nachgeholt sei. Die Arbeiten finden sich in: *Suomen Kemistilehti B* 30, 45, 147 (1957); 31, 255, 291 (1958); 32, 182, 185, 214 (1959); 33, 7 (1960); *Acta chem. scand.* 13, 312 (1959).

¹⁹) Sofern die Reinherstellung des Zuckers IV demnächst durchgeführt werden kann, hoffen wir auch noch ein System zu finden, das eine Differenzierung ohne direkten Vergleich erlaubt.