

amine-methanol system. The first members of each dicarbonyl class behave differently from the remaining members of the homologous series. It will be noted that the osazones of diacetyl, glyoxal, and in certain instances, methylglyoxal, travel at a slower rate than the remaining homologs. Similar behavior has been reported on class separations of the DNP-hydrazone of monocarbonyls^{4,5}. The colors of DNP-osazone spots on the TLC plates are indicative of their class: α -ketoalkanal exhibit blue color, glyoxal is blue to purple, and diketones are blue-green. The spots representing the vicinal dicarbonyl derivatives will fade after removal from the developing chamber, but the color can be intensified by spraying with 10% ethanolic KOH.

Freshly-prepared plates, dried 2 h in the oven, show maximum resolving power.

The only non-vicinal dicarbonyl osazone available in our laboratory was that of hexa-2,5-dione. This compound failed to migrate from the baseline when developed in the benzene solvent system.

This investigation was supported by P.H.S. research grant No. EF-00182 from the National Institutes of Health, Division of Environmental Engineering and Food Protection.

*Department of Food Science and Technology,
Oregon State University, Corvallis, Oreg. (U.S.A.)*

WILLIAM Y. COBB

¹ E. A. CORBIN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1244.

² D. P. SCHWARTZ, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 187.

³ L. M. LIBBEY AND E. A. DAY, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 273.

⁴ A. GADDIS AND R. ELLIS, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 870.

⁵ D. P. SCHWARTZ, O. W. PARKS AND M. KEENEY, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 669.

Received October 15th, 1963

J. Chromatog., 14 (1964) 512-513

Dünnschicht-chromatographische Bestimmungen von Zuckern und Zuckeralkoholen auf Magnesiumsilikat

Magnesiumsilikat kann man nicht nur in der Säule¹, sondern auch auf Dünnschichtplatten² zur Chromatographie von Zuckern verwenden. Mit den Laufmitteln *n*-Propanol-Wasser-Chloroform (6:2:1) und *n*-Propanol-Wasser-Methyläthylketon (2:1:1) liess sich eine Reihe von Zuckern, Zuckeralkoholen und Glykolen gut identifizieren und trennen.

Die Untersuchungen wurden auf die Laufmittel *n*-Propanol-Wasser (5:5) und *n*-Propanol-Wasser-*n*-Propylamin (5:3:2) ausgedehnt. Tabelle I enthält die R_F -Werte, die unter Anwendung von je 2.5 γ bzw. bei nicht reduzierenden Zuckern und Zuckeralkoholen von je 5 γ in 0.001 ml wässriger Lösung ermittelt wurden.

Ersetzt man in dem Gemisch *n*-Propanol-Wasser (5:5) 40% des Wassers durch *n*-Propylamin, müsste man einen Abfall der R_F -Werte erwarten, da *n*-Propylamin in der elutropen Reihe über dem Wasser stehen dürfte. Wie man der Tabelle I entnehmen kann, tritt der erwartete Abfall jedoch nur bei den untersuchten Ketosen,

TABELLE I

R_F -WERTE AUF MAGNESIUMSILIKAT WOELM ZUR DÜNNESCHICHT-CHROMATOGRAPHIE
(Platten lufttrocken, keine Kammersättigung)

Substanz	<i>n</i> -Propanol- Wasser (5:5, V/V)	<i>n</i> -Propanol- Wasser- <i>n</i> -Propyl- amin (5:3:2, V/V)	Differenz
L-Arabinose	0.61	0.65	+ 0.04
D-Arabinose	0.61	0.65	+ 0.04
D-Xylose	0.66	0.65	— 0.01
D-Ribose	0.58	0.60	+ 0.02
L-Rhamnose	0.67	0.65	— 0.02
D-Glucose	0.66	0.67	+ 0.01
D-Galactose	0.62	0.67	+ 0.05
D-Mannose	0.66	0.66	± 0.00
Lactose	0.61	0.61	± 0.00
Maltose	0.59	0.63	+ 0.04
D-Fructose	0.65	0.52	— 0.13
L-Sorbose	0.66	0.55	— 0.11
Saccharose	0.70	0.56	— 0.14
Raffinose	0.64	0.43	— 0.21
Trehalose	0.62	0.50	— 0.12
Glycerin	0.74	0.61	— 0.13
L-Arabit	0.70	0.55	— 0.15
D-Sorbit	0.65	0.48	— 0.17
D-Mannit	0.70	0.51	— 0.19
Dulcit	0.67	0.50	— 0.17

den nicht reduzierenden Zuckern und den Zuckeralkoholen ein. Bei den Aldosen beobachtet man im Gegenteil einen geringen Anstieg oder keine Änderung, höchstens nur einen geringen Abfall. Diese besitzen offenbar eine Affinität zum *n*-Propylamin. Hiermit in Übereinstimmung steht die Beobachtung, dass Procain, welches ebenfalls wie das *n*-Propylamin eine primäre Aminogruppe besitzt, auch nur mit Aldosen, nicht dagegen mit Ketosen Glykoside bildet^{3,4}, abgesehen von der Unmöglichkeit der Bildung bei nicht reduzierenden Zuckern und Zuckeralkoholen. Es handelt sich um die spontane Bildung in wässriger Lösung, während man unter gewissen Bedingungen auch Glykoside von Ketosen und von sekundären Aminen erhalten kann⁵.

Aus Tabelle II ergibt sich, dass der beobachtete Effekt nur bei primären Aminen auftritt. Der R_F -Wert von Glucose liegt bei den primären Basen Isopropylamin, *n*-Propylamin und *n*-Butylamin höher als der R_F -Wert von Fructose. Bei dem sekundären Diäthylamin und den tertiären Basen Triäthylamin und Pyridin sind dagegen die R_F -Werte gleich.

Man hat die Möglichkeit, bei einem Zucker durch Chromatographie in den beiden Lösungsmittelgemischen der Tabelle I festzustellen, ob es sich um eine Aldose oder um eine Ketose bzw. nicht reduzierenden Zucker bzw. Zuckeralkohol handelt. Die Stoffe werden auf den Platten durch Besprühung mit einer 1 %igen wässrigen Kaliumpermanganatlösung sichtbar gemacht, sie erscheinen nach kurzer Zeit als helle Flecken auf dem violetten Untergrund. Hierbei brauchen die Platten bei Verwendung von *n*-Propanol-Wasser vor der Besprühung nur so lange an der Luft zu liegen, bis sie

TABELLE II

R_F -WERTE AUF MAGNESIUMSILIKAT WOELM ZUR DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE
(Laufmittel: *n*-Propanol-Wasser-Base (5:3:2, V/V); Platten lufttrocken, keine Kammersättigung)

	<i>Isopropylamin</i>	<i>n</i> -Propylamin	<i>n</i> -Butylamin	Diäthylamin	Triäthylamin	Pyridin
D-Glucose	0.75	0.67	0.60	0.43	0.32	0.45
D-Fructose	0.55	0.52	0.46	0.43	0.33	0.44

äusserlich trocken erscheinen. Bei Verwendung von *n*-Propanol-Wasser-*n*-Propylamin muss man sie erst 2 Std. an der Luft trocknen und dann noch 1 Std. bei 130° im Trockenschrank erhitzen, um das *n*-Propylamin restlos zu entfernen, das die violette Färbung der Platten schnell in eine braune umschlagen lässt. Es sollten nur reinste Lösungsmittel verwendet werden, da sonst, besonders bei dem *n*-Propylamin haltigen Gemisch, unscharfe Flecken entstehen können. Die Herstellung der Platten erfolgte mit einem Streichgerät.

Während der Trocknung der Platten bei 130° erscheinen die Aldosen und Ketosen als schwache braune Flecken, nicht dagegen die nicht reduzierenden Zucker und die Zuckeralkohole. Diese Unterscheidung von den Ketosen, die sich nicht aus dem Verhalten der R_F -Werte ergibt, lässt sich noch durch eine andere Farbreaktion erreichen: Besprüht man die trocknen Platten mit einer Lösung von 1.7 g Diphenylamin in 75 ml mit Wasser gesättigtem *n*-Butanol, trocknet dann an der Luft und anschliessend 20 Min. bei 130°, geben die Aldosen und Ketosen kräftige blaue Flecken, während die nicht reduzierenden Zucker und die Zuckeralkohole diese Farbreaktion nicht zeigen. Bei den reduzierenden Disacchariden Lactose und Maltose sind die blauen Flecken nur angedeutet, auch bei Mengen von 10 γ .

Mit dem Lösungsmittelgemisch *n*-Propanol-Wasser-*n*-Propylamin (5:3:2) lassen sich ausgezeichnete Trennungen vornehmen, insofern in den Gemischen die zu trennenden Verbindungen verschiedenen Gruppen angehören, also Glucose und Saccharose, Mannose und Mannit, Galactose und Dulcitol, Arabinose und Arabitol, Glucose und Sorbit. Glucose und Fructose lassen sich besser mit *n*-Propanol-Wasser-Isopropylamin (5:3:2) trennen, bei Sorbose und Sorbit muss man als Laufmittel *n*-Propanol-Wasser (17.5:2.5) verwenden (R_F -Werte 0.21 bzw. 0.11).

Chemisches Laboratorium der Fa. M. Woelm,
Eschwege (Deutschland)

HERBERT GRASSHOF

¹ B. W. LEW, M. L. WOLFROM UND R. M. GOEPP, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1449.

² H. GRASSHOF, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 103 (1963) 1396.

³ J. S. CANNEL, *Pharm. J.*, 167 (1951) 231.

⁴ H. GRASSHOF UND U. LIPPOLD, *Arzneimittel-Forsch.*, 3 (1953) 42.

⁵ R. KUHN UND L. BIRKOFER, *Ber.*, 71 (1938) 621.

Eingegangen den 25. November 1963