

Dünnschicht-Chromatographie einiger Zucker und Zuckeralkohole

Mit der Dünnschicht-Chromatographie von Zuckern und Zuckerderivaten auf Kieselgur G* haben sich erstmals STAHL UND KALTENBACH^{1,2} befasst. RINK UND HERRMANN³ entwickelten die Phenyllosazone der Zucker, die sie aus Urin isoliert hatten, ebenfalls auf Kieselgur G, während WASSERMANN UND HANUS⁴ die reinen Zucker auf einer Mischung von Kieselgur und Kieselgel G (60:40) chromatographierten. GRASSHOF^{5,6} verwendete Magnesiumsilikat als Sorptionsmittel und RAGAZZI UND VERONESE⁷ Kieselgel G.

Vor einigen Jahren haben JAYME UND KNOLLE⁸ auf phosphatimprägnierten Glasfaserpapieren eine gute Auftrennung verschiedener Zucker erreicht. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass in analoger Weise eine Verteilung der Zucker und Zuckeralkohole auf inerten Sorptionsmitteln wie z.B. Kieselgur G möglich ist. Auf phosphatimprägnierten Kieselgel G-Schichten (besser noch auf einer hochgereinigten Sorte) erfolgt ebenfalls eine Trennung, doch sind die R_F -Werte sehr viel kleiner. Selbst bei Mehrfachentwicklungen bleiben die R_F -Werte insgesamt auf Kieselgel G-Schichten kleiner, während auf den Kieselgur G-Schichten bei einmaliger Entwicklung eine Verteilung über die gesamte Trennstrecke erfolgt (siehe Tabelle I).

TABELLE I

Zucker	R_F -Werte	R_G -Werte	Zucker	R_F -Werte	R_G -Werte
Rhamnose	0.93	1.69	Dulcit	0.45	0.82
Glycerin	0.90	1.65	Saccharose	0.40	0.73
Ribose	0.75	1.36	Sorbit	0.39	0.71
Xylose	0.73	1.33	Galaktose	0.36	0.65
Sorbose	0.68	1.24	Maltose	0.30	0.55
Arabinose	0.65	1.18	Trehalose	0.23	0.42
Mannose	0.63	1.15	2-Ketogulonsäure	0.19	0.35
Fruktose	0.60	1.09	Laktose	0.17	0.31
Glukose	0.55	1.00	2-Ketoglukonsäure	0.10	0.18
Mannit	0.52	0.95	Raffinose	0.05	0.09

Nach Angaben von STAHL UND KALTENBACH^{1,2} sind auf Natriumacetat gepufferten Kieselgur G-Schichten von 250 μ Dicke maximal nur 5 μ g Zuckergemisch gut zu chromatographieren. Auf den phosphatimprägnierten Schichten lassen sich immerhin bis 25 μ g Zucker aufbringen. Die runde Fleckenform bleibt erhalten und die Trennung der einzelnen Zucker ist gut. Die Verwendung eines aktiveren Sorptionsmittels könnte für die Durchlaufchromatographie^{1,9} oder präparative Schicht-Chromatographie¹⁰ von Interesse sein, zumal die maximal trennbaren Zuckermengen auf aktivem Kieselgel ein Vielfaches betragen.

Auf Kieselgur G-Schichten erhält man mit dem Fließmittel: *n*-Butanol–Aceton–Phosphatpufferlösung** (40:50:10) bei einmaliger Entwicklung und 10 cm Laufstrecke, die in der Tabelle I angegebenen R_F - und R_G -Werte***.

* Zu beziehen bei der Firma E. Merck A.G., Darmstadt, Deutschland.

** Anstelle von Phosphatpufferlösung kann auch Wasser verwendet werden, ohne dass sich die R_F -Werte wesentlich verändern.

*** Es handelt sich um Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Die R_G -Werte (Bezugswerte auf Glukose) sind besser reproduzierbar aufzufinden.

Beschreibung der Versuche

Durch Mischen etwa gleicher Teile 0.1 M Phosphorsäurelösung und 0.1 M Dinatriumhydrogenphosphatlösung wurde eine Phosphatpufferlösung von pH 5.0 (pH-Papier) hergestellt.* Zur Bereitung von 5 Dünnschichtplatten der Grösse 20 × 20 cm von 250 μ Dicke wurden 20 g Kieselgur G mit 40 ml obiger Phosphatpufferlösung angerührt und nach STAHL¹ auf die Glasplatten aufgebracht. Nachdem die Schichten über Nacht an der Luft getrocknet waren, wurden 5–25 μg der Zucker in Form 0.5 %iger wässriger Lösungen auf die Startpunkte mit Mikropipette dosiert. Die Entwicklung erfolgte mit dem oben angegebenen Fließmittel mit "Kammerübersättigung"¹ innerhalb von 30–35 Min.

Zur Detektion sprühte man mit Natriummetaperjodatlösung (a) vor, dann mit Benzidinlösung (b). Die Dünnschichtplatte wurde hierauf 5 Min. in ein Gefäss das Ammoniakdampf enthält eingestellt und schliesslich mit Silbernitratlösung (c) nachgesprüht.

(a) Natriummetaperjodatlösung ist eine 0.1 %ige wässrige Lösung von Natriummetaperjodat. Zu beachten ist, dass die Schicht erst etwas angetrocknet sein muss (lufttrocken), bevor mit Benzidinlösung weitergesprüht wird!

(b) Benzidinlösung: 2.8 g Benzidin werden in 80 ml Äthylalkohol (96 %) gelöst und zu dieser Lösung 70 ml Wasser, 30 ml Aceton und 1.5 ml N Salzsäure zugefügt.

(c) Silbernitratlösung: 1 ml gesättigte Silbernitratlösung wird unter Rühren zu 20 ml Aceton gegeben und dann so lange tropfenweise Wasser zugefügt, bis sich der Niederschlag eben wieder löst.

Kontroll-Laboratorium, E. Merck A.G., Darmstadt (Deutschland)

D. WALDI

- 1 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
- 2 E. STAHL UND U. KALTENBACH, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 351.
- 3 M. RINK UND S. HERRMANN, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 415.
- 4 L. WASSERMANN UND H. HANUS, *Naturwiss.*, 50 (1963) 351.
- 5 H. GRASSHOF, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 103 (1963) 1396.
- 6 H. GRASSHOF, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 513.
- 7 E. RAGAZZI UND G. VERONESE, *Farmaco (Pavia), Ed. Prat.*, 18 (1963) 152.
- 8 G. JAYME UND H. KNOLLE, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 243.
- 9 M. BRENNER, A. NIEDERWIESER UND G. PATAKI, *Experientia*, 17 (1961) 145, 237.
- 10 H. HALPAAP, *Chem.-Ingr. Tech.*, 35 (1963) 488.

Eingegangen den 9. Oktober 1964

* Bei Kieselgur, die eine Restaktivität aufweist, muss der pH-Wert stärker sauer eingestellt werden. Meist genügt es, in diesem Fall anstelle der beiden 0.1 M Lösungen lediglich eine 0.1 M Natriumdihydrogenphosphatlösung (pH ~ 4.8) zu verwenden.

J. Chromatog., 18 (1965) 417–418