



Analytisch-chemische definitie van suikers

<https://hdl.handle.net/1874/260071>

4^{te} 192

Phys 10 April 1916

ANALYTISCH-CHEMISCHE
DEFINITIE VAN SUIKERS

DOOR H. C. MILIUS

A. qu.
192

ANALYTISCH-CHEMISCHE
DEFINITIE VAN SUIKERS

ANALYTISCH-CHEMISCHE DEFINITIE VAN SUIKERS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE ARTSENIJBEREID-
KUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR ERNST COHEN HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE VOLGENS BESLUIT
VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG
18 APRIL 1916 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR
HENDRIK CHRISTOFFEL MILIUS
GEBOREN TE ARNHEM

A. H. KRUYT - UITGEVER - AMSTERDAM - 1916





*AAN MIJNE MOEDER,
DE NAGEDACHTENIS MIJNS VADERS,
EN MIJNE AANSTAANDE VROUW.*

Bij het verlaten der Hoogeschool is het mij een behoefte, U, Hoogleeraren van de Philosophische Faculteit der Rijks-Universiteit te Utrecht, dank te zeggen voor de wijze, waarop Gij tot mijn vorming hebt bijgedragen.

Een bijzonder woord van dank zij U gewijd, Hooggeleerde SCHOORL, Hooggeachte Promotor, voor de leiding en den steun, die ik, inzonderheid bij de bewerking van mijn proefschrift, van U mocht ontvangen.

Uw belangstelling, die ik in zoo ruime mate mocht ondervinden, ook buiten de Universiteit, zal mij steeds in dankbare herinnering blijven.

Met weemoed gedenk ik mijn leermeester WIJSMAN; dat ik van Hem onderwijs heb mogen genieten, beschouw ik als een groot voorrecht.

Hooggeleerde WENT, ten zeerste heb ik de welwillendheid gewaardeerd, waarmede Gij mij destijds toestondt, op Uw laboratorium werkzaam te zijn.

En gij, door wier vriendschappelijken omgang mijn studententijd tot een aangename is geworden, weest overtuigd van mijn erkentelijkheid.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I GEBRUIKTE REAGENTIA EN METHODEN	
VAN ONDERZOEK.	11
HOOFDSTUK II	18
HOOFDSTUK III.	29
REDUCTIE VAN HOOGMOLECULAIRE SUIKERS	41
SAMENVATTING DER RESULTATEN	43
LIJST VAN LITERATUURPLAATSEN	45

ERRATA.

Noot onderaan blz. 1 staat: (897), lees: 897.

Noot¹⁾ " " 2 " (878), lees: 878.

Noot²⁾ " " 2 " (287), lees: 287.

Blz. 12 2en r. v. b. staat: LUFF (1898), lees: LUFF (1899),
ST. BENEDIKT (1909) „ ST. B. (1910).

Blz. 26 5en r. v. b. staat: MÖHLAU (1882 en 1883),
lees: (MÖHLAU, 1882

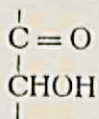
PLÖCHL-BLÜMLEIN, 1883

O. FISCHER-BUSCH, 1891).

INLEIDING

Toen in het laatst der vorige eeuw de structuur der suikers bekend werd en daardoor de oude definitie van „Koolhydraten”, d.w.z. stoffen met de empirische samenstelling $C_n (H_2O)_m$, onhoudbaar werd, moest er gezocht worden naar een definitie, speciaal voor de enkelvoudige suikers, die rekening had te houden met de eigenschappen, door de structuur van het molecule bepaald.

Het bleek uit de onderzoekingen van E. FISCHER, dat de typische suikers zich onderscheiden door de groepeerings-



en dat hunne verschillende eigenschappen daarmede in nauw verband staan. Op deze omschrijving is in de volgende jaren voortgebouwd.

Later is de chemie evenwel verrijkt met stoffen als *digitoxose* en *metasaccharopentose* van KILIANI, die door hem op grond van enkele chemische kenmerken als suiker beschouwd worden, maar de typische atoom-groepeerings *niet* bezitten.

Wanneer men nu de organisch-chemische handboeken in het algemeen en die over suikerchemie in het bijzonder opslaat wordt men getroffen door de weinige eenheid, die er heerscht omtrent het begrip „suikers”.

Een enkele schrijver n.l. E. SCHMIDT ¹⁾ houdt nog steeds

¹⁾ Ausf. Lehrb. der Pharm. Chem. 5e Aufl., Bd. II, 1910, (897).
M.

vast aan het begrip „Koolhydraat”. Anderen zijn te beperkt of te ruim in hun definitie, terwijl weer anderen in het geheel geen definitie in hun werk opnemen.

VICTOR MEYER en JACOBSON ¹⁾ schrijven over de monosacchariden:

„Die Monosaccharide sind Aldehydalkohole oder Ketonalkohole mit offener Kohlenstoffkette, derer Molecül eine Carbonylgruppe und mehrere Hydroxylgruppen enthält und zwar eine der Hydroxylgruppen in Nachbarstellung (1.2) zur Carbonylgruppe.”

In overeenstemming daarmee schrijft HOLLEMAN ²⁾ in zijn leerboek:

„De eenvoudigste koolhydraten bezitten één carbonylgroep en meerdere hydroxylgroepen, *waarvan er zich echter steeds één aan het direct met carbonyl gebonden koolstofatoom bevindt*. De kenmerkende groep voor deze verbindingen is dus — CHOH.CO— .”

Het kenmerk wordt hier dus in de structuur gezocht en als eischen aan de monosacchariden gesteld:

- 1^e dat zij naburige aldolen of ketolen zijn,
- 2^e dat zij meerwaardige alcoholen zijn.

Door de combinatie van deze beide voorwaarden wordt het gebied der suikers mogelijk meer beperkt dan noodig is; immers het is zeer wel mogelijk, dat bijv. reeds de eerste voorwaarde voldoende is om een chemisch lichaam als een suiker te kenmerken.

In BÖESEKEN's „Beknopte Scheikunde der suikers” onderdeel van „Beknopte samenstellingen van enkele gedeelten

¹⁾ Lehrbuch der Org. Chem. Bd. I, 1893, (878).

²⁾ Leerboek der Org. Chem., 6e druk, 1915, (287).

der organische chemie" vindt men op blz. 4 van monosacchariden de volgende definitie aangegeven:

„Een monosaccharide is een verbinding bestaande uit C, H en O, met één of meer hydroxylgroepen en een C=O groep.”

Eén OH-groep zou dus volgens BÖESEKEN al voldoende zijn, hoe ook geplaatst ten opzichte van de C=O groep. Geen der beide bovengenoemde voorwaarden wordt dus door BÖESEKEN noodig geacht.

Hij vat *alle* aldolen en ketolen ook de *niet naburige* onder zijn definitie samen.

De groote handboeken VON LIPPMANN (1904) „Die Chemie der Zuckerarten,” MAQUENNE (1905) „Les sucres et principaux dérivés,” TOLLENS (1914) „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate” geven *geen* definitie van suikers. Dit is verwonderlijk, omdat men toch wel mocht verwachten, dat er, alvorens de verschillende representanten van een klasse van lichamen behandeld worden, een definitie gegeven werd van de klasse zelf. ¹⁾ Uit het gemis daarvan, juist

¹⁾ Bij behandeling van andere speciale onderwerpen der organische chemie, wordt de bespreking der verschillende vertegenwoordigers der klasse steeds voorafgegaan door een min of meer scherp omlinjende definitie van de klasse zelf. Als voorbeelden mogen o.a. dienen:

1e. handboeken de vetten behandelende,

VAN LEENT, Analyse der voornaamste vette lichamen (1907).

BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten (1908).

LEWKOWITSCH, Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse (1905).

2e. die over alcaloïden,

GUARESCHI, Einführung in das Studium der Alkaloide (1896).

JULIUS SCHMIDT, Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide (1900).

WINTERSTEIN-TRIER, Die Alkaloide (1910).

bij de schrijvers, die zich het meest in de studie der suikers verdiept hebben, blijkt dus wel de moeilijkheid om eene goede definitie van suikers te geven.

Wil men tot een zoo scherp mogelijke definitie van suikers geraken, beschouwd vanuit het oogpunt van hun structuur, dan moet de vraag beantwoord worden:

„Welke combinatie van functies is er *noodig* en *vol-doende* om een chemisch lichaam als een suiker te kenmerken.

Beschouwen we allereerst de meest gewone monosacchariden, die gekenmerkt zijn door het reduceerend vermogen op koperoplossing en andere reacties n.l. de proef van TROMMER (1841) en de osazonreactie van FISCHER (1884), dan blijkt, dat deze overeenstemmen in het bezit van de atoom-

groepeering $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$, dus de twee naburige functies carbo-nyl en carbinol.

Het **reduceerend vermogen** wordt in den regel alleen gesteld op rekening van de aldehydegroep (bij de aldosen) terwijl toch de ketosen (bijv. fructose) een minstens even sterk reduceerend vermogen hebben, die geen aldehydegroep bezitten. Men geeft hiervan dan de ver-

PICTET-WOLFFENSTEIN, Die Pflanzenalkaloide u. ihre Chem. Konstitution (1900).

3e. die over looistoffen,

DEKKER, De Looistoffen (1908).

NIERENSTEIN, Chemie der Gerbstoffe (1910).

4e. over glucosiden, saponinen,

VAN RIJN, Die Glykoside, Chemische Monographie (1900).

KOBERT, Saponinsubstanzen (1904).

klaring, dat onder invloed van het sterke alkali der oplossing van FEHLING, de ketose door intramoleculaire atoomverschuiving zou overgaan in aldose, zooals dat bijv. bekend is bij fructose, dat overgaat in glucose en mannose. (LOBRY DE BRUYN en ALBERDA VAN EKENSTEIN, 1895 en 1897). Deze verklaring houdt echter geen steek, daar immers fructose in zwak alkalisch milieu het reagens van LUFF, d.i. een oplossing van CuO , die alkalisch is van Na_2CO_3 en het reagens van OST, d.i. een oplossing van CuO , alkalisch van KHCO_3 , ook wel degelijk reduceert; ja zelfs de azijnzure oplossing van koperoxyde volgens BARFOED wordt door fructose gereduceerd.

Daar aldehyden, waarin de carbinolgroep niet aanwezig is, *geen* reduceerenden invloed hebben op de oplossing van LUFF, OST en BARFOED, moet men door bovenstaande feiten geleid worden tot de opvatting, dat de bijzondere configuratie van het suikermolecule de carbinolgroep(en) daarin meer geschikt maakt voor oxydatie door koperoxyde, zoowel in zwak zure als in alkalische oplossing. Het reduceerend vermogen bij de gewone monosacchariden ten opzichte van de oplossing van LUFF is tevens sterker dan op die van FEHLING, waarschijnlijk doordat deze laatste ook polymeriseerend en destrueerend werkt door het sterke alkali.

De proef van TROMMER is een tweede kenmerk van monosacchariden. Met NaOH en een weinig koperzout ontstaat een blauwe oplossing, terwijl daarna reductie optreedt, sneller bij verwarming. Men legt deze reactie gewoonlijk aldus uit, dat het koperoplossend vermogen toekomt aan de meerwaardige alcoholfunctie en de

daarop volgende reductie aan de aldehydefunctie. Bij de gewone aldosen bijv. hexosen is dit geheel duidelijk.

Daar evenwel in de groepeeringsgroep $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ de meerwaardige alcoholfunctie als zoodanig niet aanwezig is, moet dan aangenomen worden, dat in waterige oplossing de groepeeringsgroep $\begin{array}{c} \text{C} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ voorkomt.

Daar nu de aldehyden de reactie van TROMMER niet geven, ¹⁾ terwijl de α -oxyzuren met de groepeeringsgroep $\begin{array}{c} \text{C} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$

wel de eigenschap bezitten om koperoxyde in alkalisch milieu op te lossen, doch bij verwarming *niet* reduceeren, geeft het positief verloop der reactie van TROMMER een fraaie combinatie van twee gewichtige kenmerken en is dus uitermate geschikt om een chemisch lichaam als suiker te kunnen definieeren.

De **osazonreactie** ten slotte wordt ook gewoonlijk beschouwd als een uitsluitende eigenschap van de groe-

peeringsgroep $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$.

Bij inwerking van 1 mol. phenylhydrazine op 1 mol. suiker ontstaat eerst een hydrazon, dat in water in den regel gemakkelijk oplosbaar is. Daarna ontstaat na oxydatie van het naburig koolstofatoom, dus reductie van de phenyl-

¹⁾ Een uitzondering maakt formaldehyde, dat als onverdunde formale de TROMMER'sche reactie *wel* geeft.

hydrazine, door condensatie met de dan opgetreden carbonylgroep, een osazon, een goed gekristalliseerd in water moeilijk oplosbaar naburig dihydrazon.

Alleen van 1.2 aldolen en 1.2 ketolen zijn dergelijke producten als kristallijne stoffen bekend.

De naburige dihydrazonen zijn dus gekenmerkt door een geringe oplosbaarheid in water en zijn daardoor in de eerste plaats te voorschijn gekomen en osazonen genoemd. Het is evenwel geenszins uitgesloten, dat de niet-naburige hydrazonen op dezelfde wijze zouden ontstaan uit niet-naburige aldolen en ketolen, maar dat deze de ondergeschikte eigenschap van geringe oplosbaarheid in water missen maar dan toch eenig recht hebben op den naam van osazon.

Bovengenoemde drie reacties worden dus veroorzaakt door het specifiek reduceerend vermogen der suikers. Wil men dus tot een definitie van enkelvoudige suikers geraken op grond van practisch-analytische kenmerken, dan dient dit reduceerend vermogen op den voorgrond gesteld te worden.

SCHOORL (1912) constateerde, dat alle naburige aldolen en ketolen gekenmerkt zijn door de drie bovengenoemde suikerreacties en dat bij tusschenschuiving van één of meer ongeoxydeerde koolstofatomen het reduceerend vermogen op de zwak alkalische oplossing van LUFF veel geringer wordt, zoo al niet geheel verdwijnt, terwijl de proef van TROMMER en de vorming van onoplosbaar osazon dan negatief uitvallen. Op grond van deze feiten stelde hij voor om althans alle naburige aldolen en ketolen als suikers te beschouwen en nader te onderzoeken of nog andere aldolen en ketolen de suikerkenmerken bezitten.

Ik heb mij voorgenomen na te gaan of de atoomgroe-
 peering $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ behalve *voldoende* ook *noodzakelijk* is om

een lichaam tot een suiker te stempelen, daarbij voorop-
 stellende, dat men de herkenning van een lichaam als
 suiker niet mag doen afhangen van de vaststelling van
 zijn chemische constitutie, maar moet kunnen uitvoeren
 op grond van de analytisch-chemische kenmerken als boven
 ontwikkeld. Bovengestelde vraag komt dan practisch neer
 op de beide volgende:

1^e gedragen **alle** lichamen met de atoomgroepeering

$\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ zich als suiker, zonder eenige uitzondering?

2^e Zijn er nog **andere** stoffen met andere atoomgroe-
 peering, welke zich **ook** als suiker gedragen.

Ter beantwoording van de eerste vraag dienen de
 meest uiteenlopende lichamen met de atoomgroepeering

$\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ te worden onderzocht, ook bijv. die met aromatische

substituenten zooals: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ Benzoylcarbinol
 en $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ Benzoïne.

Ter beantwoording van de tweede vraag zijn de licha-
 men van belang, welke een naverwante atoomgroepeering
 bezitten, zooals de door KILIANI bereide

metasaccharopentose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$
 $\searrow \text{H}$

en digitoxose $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$,
 $\searrow \text{H}$

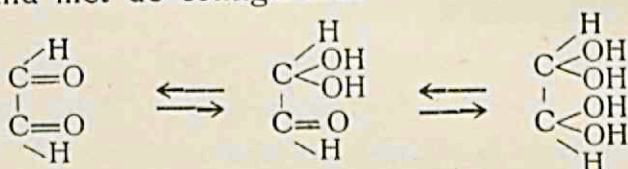
welke één ongeoxydeerd C-atoom tusschen de groepen

C=O en CHOH zouden bevatten, maar die meer dan één OH-groep bezitten aan naast elkaar gelegen C-atomen. Deze lichamen worden reeds door KILIANI op grond van sommige eigenschappen als suiker beschouwd, maar werden tot nu toe niet definitief tot deze groep gerekend, o.a. omdat er geen osazon van geïsoleerd is.

Ook zal het interessant zijn te weten of men een stof

als glyoxaal $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ op grond van de bovenontwikkelde

opvatting tot de suikerachtige lichamen zal mogen rekenen in verband met de configuraties



zooals die in waterige oplossing mogelijk optreden.

Uit het aangehaalde onderzoek van SCHOORL is gebleken, dat de lichamen met den naburigen stand van carbonyl- en carbinolgroep, sterker reduceerend werken op het reagens van LUFF, dan op dat van FEHLING, terwijl bij de stoffen, die dezen stand missen, dus die één of meerdere ongeoxydeerde C-atomen tusschen de carbonyl- en carbinolgroep bezitten, de verhouding omkeert. De bepaling der reductieverhouding $\frac{\text{LUFF}}{\text{FEHLING}}$ zal dus van belang zijn ter beoordeeling van een lichaam als suiker.

Ook zal het gedrag van suikerachtige lichamen ten opzichte van de proef van TROMMER worden nagegaan, wanneer men in plaats van met NaOH, met Na₂CO₃

alkalisch maakt, terwijl ten slotte de osazonreactie nog nader zal worden uitgewerkt.

Immers het is niet de hoofdzaak of een osazon gemakkelijk is te isoleeren, maar wel of het ontstaat; en daar de vorming door oxydatie van de suiker gepaard gaat met het optreden van aniline en ammonia, is het aantoonen dezer reactieproducten in de eerste plaats van belang.

HOOFDSTUK I

GEBRUIKTE REAGENTIA EN METHODEN VAN ONDERZOEK.

Reagens van FEHLING.

Door BARRESWILL (1844) werd het eerst gebruik gemaakt van wijnsteen zuur ter bereiding eener alkalische koperoplossing, die onder den naam van „suikerproefvocht” een zeer oud reagens vormt op reduceerende suikers.

FEHLING (1849) gaf hiervan het eerst een nauwkeurig voorschrift voor quantitatieve meting van het reduceerend vermogen.

In den loop der jaren onderging de samenstelling van het reagens allerlei verandering, zoodat de tegenwoordige, meest gebruikelijke oplossing eene is, bereid volgens het voorschrift van SOXHLET—MEISSL—HERZFELD. Deze bevat 34,639 gram kopersulfaat opgelost tot 500 cc.....

....FEHLING I.

173 gram Seignettezout	} opgelost tot 500 cc.....
50 gram natron	

....FEHLING II.

Vóór het gebruik worden gelijke volumina van beide oplossingen met elkander gemengd en hiermede de suikeroplossing, zoo noodig onder verwarming op reduceerend vermogen onderzocht.

Het reagens van FEHLING wordt, behalve door suikers, ook door alle aldehyden gereduceerd.

Reagens van LUFF.

Om den invloed van het sterke alkali der oplossing van FEHLING op suikers te ontgaan, is dit reagens eerst door LUFF (1898), daarna door STANLEY BENEDIKT (1909) aanbevolen.

Het bestaat uit een oplossing van kopersulfaat vermengd met natriumcitraat en natriumcarbonaat. Ik werkte steeds met een oplossing, die bevatte

0.1 N. kopersulfaat
1 N. citroenzuur
2 N. overmaat natriumcarbonaat,

overeenkomende met

35 gram kopersulfaat	} opgelost tot 1 Liter.
70 gram citroenzuur	
429 gram natriumcarbonaat	

De oplossing van LUFF is nu gebleken als reagens op suikers dit voordeel te bezitten boven die van FEHLING, dat het een meer specifiek reagens is. Het wordt niet door aldehyden gereduceerd.

Deze oplossing wordt korthedshalve door mij in dit proefschrift „LUFF 2 N.” genoemd. Zij wordt gebruikt als FEHLING's oplossing.

Reagens van OST.

Dit voor quantitative bepalingen veel te weinig bestendige reagens is door OST (1890) bereid uit oplossingen van kopersulfaat met kaliumcarbonaat en — bicarbonaat.

Het heet een zeer gevoelig reagens te zijn op kleine hoeveelheden reduceerende suiker.

Het bevat

17,5 gram kopersulfaat	} opgelost tot 1 Liter.
250 gram watervrij kaliumcarbonaat	
100 gram kaliumbicarbonaat	

Reagens van BARFOED (1873).

Hieronder wordt verstaan een oplossing van koperacetataat, die een geringe hoeveelheid vrij azijnzuur bevat.

Gemodificeerd door HINKEL en SHERMAN (1907) bestaat het thans uit

45 gram koperacetataat	} opgelost tot 1 Liter.
1,2 cc. 50 % azijnzuur	

Het dient om het reduceërend vermogen der suikers na te gaan in zwak zure — in plaats van in alkalische oplossing.

Proef van TROMMER (1841).

De te onderzoeken oplossing wordt met natronloog sterk alkalisch gemaakt en eenige druppels kopersulfaatoplossing toegevoegd. Bij positief verloop der reactie ontstaat dan een helderblauwe oplossing. Dit verschijnsel kan minder duidelijk worden, doordat nog niet opgelost koperoxydehydraat in de vloeistof blijft zweven. In dat geval beoordeelt men de kleur na filtratie.

Na verwarming van een zoodanige oplossing treedt reductie in. Sommige stoffen bezitten een zóó sterk reduceerend vermogen, dat reeds bij kamertemperatuur koperoxydule gevormd wordt.

Door natriumcarbonaat te gebruiken in plaats van natronloog kan men dikwijls voorkomen, dat de reactie te snel verloopt; wanneer ook dit faalt moet koeling met ijs toegepast worden, daar anders de reductie te snel intreedt om de eigenschap van het koperoplossend vermogen te zien te krijgen.

Osazonreactie van E. FISCHER.

Door E. FISCHER (1884) wordt bij uitvoering der osazon-

reactie gebruik gemaakt van een oplossing van zoutzure phenylhydrazine en natriumacetaat.

Ik bereidde de zoutzure phenylhydrazine volgens het voorschrift van MULLIKEN en droogde het daarna in het donker en in vacuo naast zwavelzuur. Dit preparaat blijft ten allen tijde houdbaar.

1 dl. zoutzure phenylhydrazine en 2 dln. natriumacetaat worden opgelost in water, de te onderzoeken oplossing met een overmaat van het reagens bedeed en ongeveer een kwartier in het kokend waterbad verwarmd. Na afkoeling wordt beoordeeld of er al of niet een kristallijn osazon is ontstaan. Soms komt het osazon in den vorm van olieachtige druppels te voorschijn. In dat geval kan door omkristallisatie uit een geschikt oplosmiddel soms nog kristallisatie worden verkregen.

Bij de lichamen, die één of meerdere CH_2 -groepen bezitten tusschen de carbonyl- en carbinolgroep en waarbij dus de mogelijkheid bestaat, dat er een osazon gevormd wordt, dat in water een grotere oplosbaarheid vertoont, werd de volgende weg ingeslagen.

FISCHER toonde aan, dat bij osazonvorming steeds aniline en ammonia ontstaan, als gevolg van de reductie van het tweede molecule phenylhydrazine. Bij dit proces wordt een carbinolgroep geoxydeerd tot carbonylgroep en zodoende geschikt gemaakt voor condensatie met het derde molecule phenylhydrazine.

Wanneer dus osazonvorming optreedt, dan moeten, onverschillig of dit osazon kristallijn te voorschijn komt, dan wel in oplossing blijft, de reductieproducten van de phenylhydrazine n.l. aniline en ammonia aangetoond kunnen worden.

Ten einde te onderzoeken, welke reactie het meest geschikt was om aniline en ammonia naast phenylhydrazine aan te toonen, ging ik als volgt te werk.

Een glucoseoplossing werd bedeed met een overmaat van zoutzure phenylhydrazine en natriumacetaat, eenigen tijd in het kokend waterbad verwarmd en na bekoeling het osazon afgefiltreerd. In het filtraat werd nu op aniline gereageerd.

Eenige druppels werden met natronloog bedeed tot alkalische reactie en natriumhypochlorietoplossing toegevoegd. (Reactie van RUNGE). In plaats van een violette kleur ontstond een oranjeroode troebeling.

Evenmin gelukte de reactie met zwavelzuur en bichromaat volgens FRITSCHÉ, terwijl de isonitrilreactie onbruikbaar was, daar ook phenylhydrazine met chloroform en alkali verwarmd carbylamine doet ontstaan.

Blijft dus nog over de indophenolreactie. Eenige druppels van het filtraat werden met natronloog alkalisch gemaakt, vervloeid phenol en natriumhypochlorietoplossing toegevoegd. Er ontstond een donkerblauwgroene kleur, die na toevoeging van zuur in rood omsloeg. Een tegelijkertijd ingezette blanco proef gaf slechts een gele troebeling.

Het is dus mogelijk door middel van de indophenolreactie aniline naast phenylhydrazine aan te toonen.

Ik bepaalde de gevoeligheid dezer reactie en kwam tot de conclusie, dat aniline naast phenylhydrazine in de verhouding 1:200 nog duidelijk is aan te toonen.

Om ammonia aan te toonen werd een ander gedeelte van het filtraat alkalisch gemaakt met natronloog, gekookt en de damp geleid door een U-buisje, waarin eenige

druppels zoutzuur. Na ongeveer één minuut koken werd het zoutzuur op het waterbad uitgedampt tot droog en het residu in een druppel water opgelost. Na toevoeging van een weinig platinachloride ontstonden de typische kristalletjes van ammoniumchloroplatinaat.

In een blanco proef kon op de beschreven manier geen ammonia aangetoond worden.

Bepaling der reductieverhouding.

Voor de bepaling der reductieverhouding werd gebruik gemaakt van de jodometrische suikerbepaling volgens LEHMANN-SCHOORL (1912).

Het nauwkeurig voorschrift dezer bepaling laat ik hieronder volgen.

In een ERLÉNMEYER kolf van Jenaglas, groot 200—300 cc. worden gepipeteerd 10 cc. der kopersulfaatoplossing en 10 cc. der Seignettenatronoplossing volgens SOXHLET-MEISSEL-HERZFELD, daarbij wordt hetzij enkel water, (bij de blanco-proef), hetzij de suikeroplossing en water toegevoegd, in elk geval tot een gezamenlijk volumen van 50 cc. De vloeistof wordt tot kokens verwarmd in 3 minuten en daarna zacht doorgekookt gedurende 2 minuten, waarbij men de kolf op een draadgaas plaatst, dat bedekt is met een asbestplaat met passende opening.

Na het koken wordt snel afgekoeld, — maar niet lager dan tot 25° C. —, 3 gram kaliumjodide (opgelost in hoogstens 10 cc. water) toegevoegd, eveneens ruim 10 cc. zwavelzuur van 25 % en onmiddellijk onder omschudden getitreerd met $\frac{1}{10}$ N. thiosulfaat. Wanneer de kleur licht bruingeel is geworden wordt tamelijk veel stijfseloplossing als indicator toegevoegd en druppelsgewijs met thiosulfaat verder ge-

titreerd, totdat de kleur zuiver roomgeel is geworden. Het verschilcijfer tusschen proef en blanco-proef is dan een maat voor het reductievermogen van de suiker.

Behalve met de oplossing van FEHLING voerde ik de bepaling ook uit met „LUFF 2 N.” Ik gebruikte steeds 25 cc. „LUFF 2 N.”, vulde aan tot een totaal volumen van 50 cc. en kookte 5 minuten, bij welken tijd bij gewone suikers maximale reductie optrad. De bepaling verliep verder analoog met de bovenstaande.

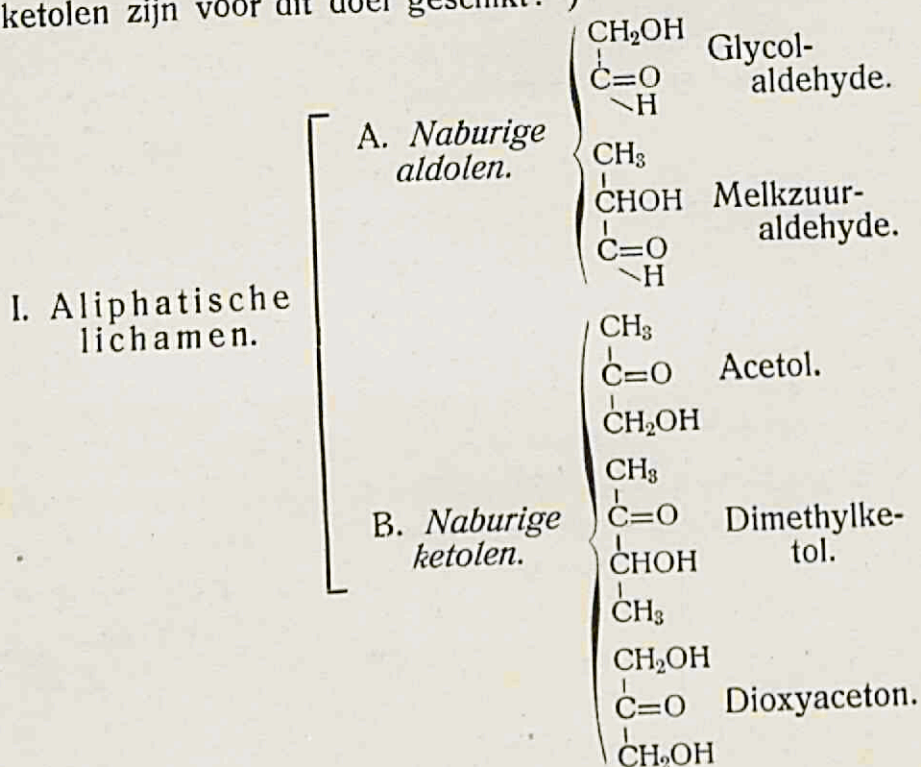
Onder de reductieverhouding wordt verstaan de verhouding tusschen de maximale reductie op „LUFF 2 N.” en die op „FEHLING”, welke gewoonlijk optreden na een kooktijd van 5 min., resp. 2 min.

HOOFDSTUK II

Om uit te maken of de groepeeringswijze $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ voldoende is,

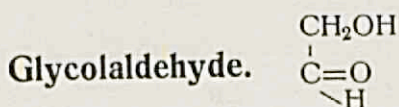
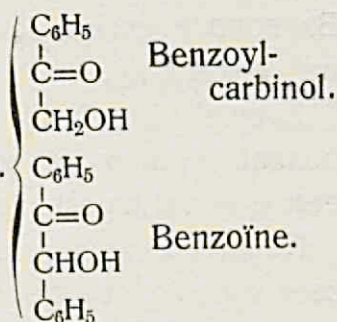
om een chemisch lichaam „suiker” te kunnen noemen, is het noodig om het gedrag vast te stellen van de meest mogelijke verscheidenheid van stoffen, die deze groepeeringswijze bezitten, ten opzichte van bovengenoemde reacties.

De volgende, meest eenvoudige, naburige aldolen en ketolen zijn voor dit doel geschikt: ¹⁾

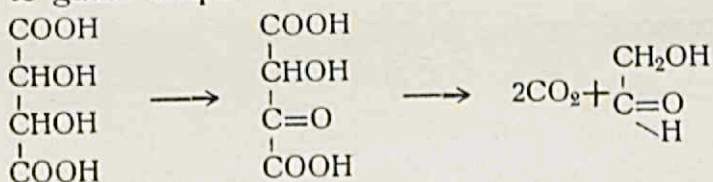


¹⁾ Behalve glycerinealdehyde, bleken andere eventueel te construeeren naburige aldolen en ketolen in de literatuur niet bekend te zijn.

Wat het glycerinealdehyde aangaat, heb ik dit lichaam als uitgesproken suiker met meerwaardige naburige alcoholfunctie niet

II. Aromatische
lichamen.*Naburige ketolen.*

FENTON (1895) bereidde dit lichaam in kristallijnen toe- **Bereiding.**
stand door wijnsteen zuur met waterstofperoxyde en een
weinig ijzerzout te oxydeeren tot een keto zuur, dat bij
zachte verwarming koolzuur afsplitst om in glycolaldehyde
over te gaan. Smpt. 95°



De waterige oplossing reduceerde de oplossing van **Eigen-**
FEHLING en „LUFF 2 N.” reeds bij kamertemperatuur, **schappen.**
terwijl met de azijnzure koperoxyde-oplossing volgens **Qual.**

onderzocht, te meer daar de bereiding van het zuivere product uiterst
moeilijk is.

Behalve van bovengenoemde minder bekende, is ook het gedrag
vastgesteld van de volgende monosacchariden n.l. van glucose, fructose,
galactose, xylose, mannose, arabinose en rhamnose ten opzichte der
genoemde reacties benevens haar reductieverhouding.

Alle reacties gaven positief resultaat. Van genoemde suikers bleek
de reductieverhouding resp. 1,16; 1,33; 1,08; 1,22; 1,04; 1,1; 1,17.

BARFOED eveneens krachtige reductie optrad, evenwel eerst na verwarming.

Zoowel bij gebruik van natronloog als van natriumcarbonaat, verliep de proef van TROMMER positief; in het eerste geval moest met ijs gekoeld worden.

Na uitvoering van de osazonreactie van FISCHER ontstond zeer spoedig een gekristalliseerd osazon, identiek met het osazon van glyoxaal met smpt. 167° (opgegeven 169° — 170°).

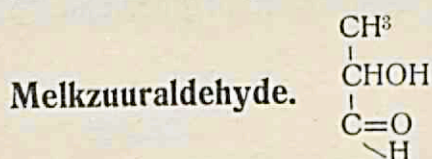
Quant. Eenige mgr. glycolaldehyde werden getitreerd volgens LEHMANN—SCHOORL.

Op „FEHLING” verbruikt 0,87 cc. $\frac{1}{10}$ N.

Op „LUFF 2 N” „ 1,26 cc. $\frac{1}{10}$ N.

Reductieverhouding 1,45.

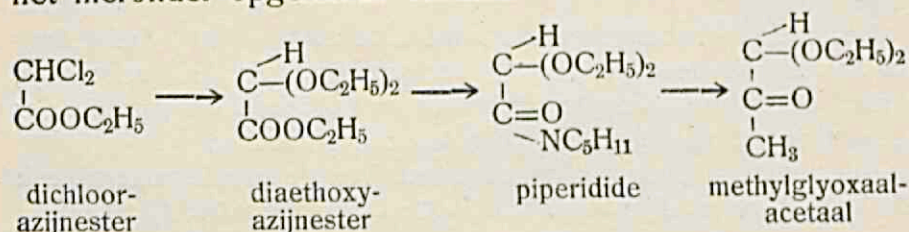
Zooals te verwachten was, gedraagt het glycolaldehyde zich dus in alle opzichten als een suiker.

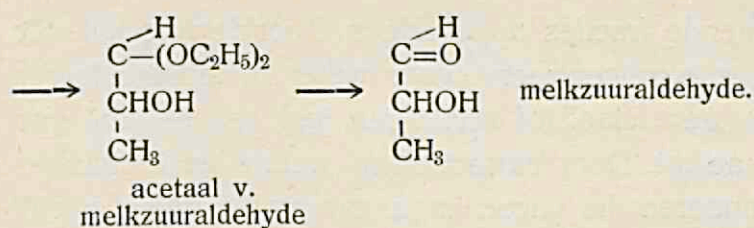


Bereiding. De bereiding van dit lichaam gaat met zoo vele technische als andere moeilijkheden gepaard, dat ik haar tot mijn spijt moest achterwege laten.

De gegevens, die ik voor mijn doel noodig had, zijn geput uit de aangehaalde literatuur.

WOHL (1908) bereidde het melkzuuraldehyde volgens het hieronder opgestelde schema.





Melkzuuraldehyde bezit een zeer sterk reduceerend vermogen. De oplossing van FEHLING wordt reeds in de koude gereduceerd. **Eigen-
schappen.
Qual.**

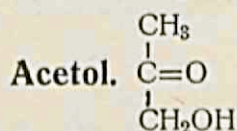
Met phenylhydrazine ontstaat een osazon met smpt. 145°, identiek met methylglyoxaalosazon.

Hoe het gedrag van melkzuuraldehyde is ten opzichte van de TROMMER'sche proef, „LUFF 2 N.” en het reagens van BARFOED wordt door WOHL niet gemeld.

Naar alle waarschijnlijkheid zullen deze reacties wel positief verlopen.

Ook de reductieverhouding tusschen FEHLING's oplossing en „LUFF” 2 N. is dus niet bekend.

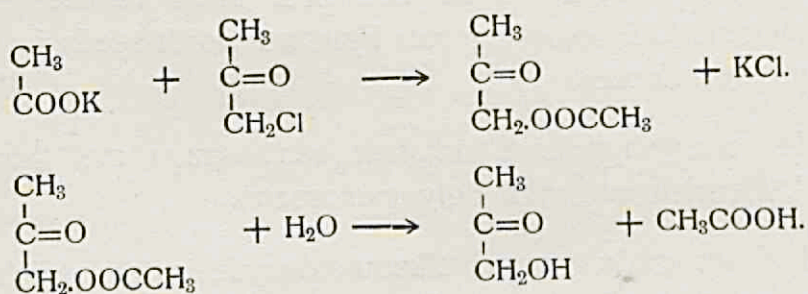
B. Naburige ketolen.



PERKIN (1891) bereidde dit lichaam op de volgende wijze: **Bereiding.**

Door inwerking van monochlooraceton op droog kaliumacetaat ontstaat acetylcarbinylacetaat. Dit wordt met bariumcarbonaat verzeept en het ontstane acetol in vacuo overgedestilleerd. Men verkrijgt aldus een destillaat, dat ongeveer 15 % acetol bevat. Het residu in de destilleerkolf wordt aan stoomdestillatie onderworpen en het destillaat

in verschillende fracties opgevangen. Door de verschillende fracties weer te concentreeren door water af te destilleeren moet men een vloeistof verkrijgen met een gehalte van 90—95 % acetol. Door extractie met aether en herhaaldelijk fractioneeren in vacuo moet ten slotte zuiver acetol verkregen worden.



Het is mij niet gelukt volgens bovenbeschreven methode zuiver acetol te verkrijgen. De verschillende reacties werden uitgevoerd met de in vacuo overgedestilleerde acetol-oplossing. ¹⁾

Eigen-
schappen.
Qual.

De oplossing van FEHLING en „LUFF 2 N.” werden reeds bij kamertemperatuur sterk gereduceerd.

Met het reagens van BARFOED moest verwarmd worden om reductie teweeg te brengen.

De TROMMER'sche proef, zoowel met natron als met natriumcarbonaat, verliep positief. In beide gevallen moest ijskoeling toegepast worden.

Na uitvoering der osazonreactie volgens FISCHER ontstonden olieachtige druppels. Na omkristallisatie uit alcohol

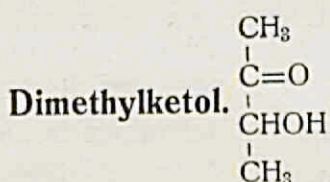
¹⁾ Bij berekening uit het s. g. en uit de refractie bleek het gehalte van de oplossing aan acetol 20 % te bedragen.

van 50 % ontstond een gekristalliseerd osazon, identiek met methylglyoxaalosazon met smpt. 143° (opgegeven 145°).

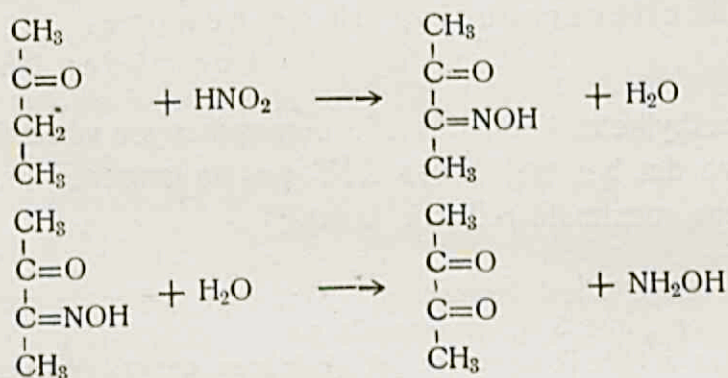
Per 200 mGr. op „FEHLING” verbruikt 17,92 cc. $\frac{1}{10}$ N. **Quan**
 op „LUFF 2 N” „ 23,66 cc. $\frac{1}{10}$ N.

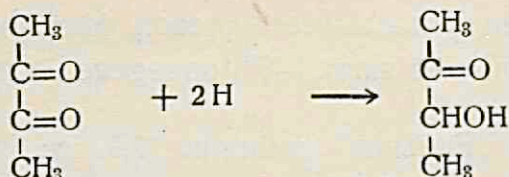
Reductieverhouding 1,32.

Te oordeelen naar de verschillende eigenschappen moet acetol tot de suikers gerekend worden.



Uit methylaethylketon wordt door middel van amylnitriet **Bereiding.** in zure oplossing het isonitrosoketon gevormd. Na verwijdering van den amylalcohol wordt met zwavelzuur gedestilleerd. Onder afsplitsing van hydroxylamine ontstaat dan het diacetyl, dat door partieele reductie met zink en zwavelzuur in dimethylketol wordt overgevoerd. Kpt. 141°—142° [DIELS—JOST (1902); DIELS—STEPHAN (1907)].





Dimethylketol gaat bij bewaring na eenigen tijd over in een vast polymeer, dat door destillatie of reeds bij oplossing in water het oorspronkelijke dimethylketol weder oplevert.

**Eigen-
schappen.
Qual.**

Het dimethylketol is door een krachtig reduceerend vermogen gekenmerkt. De reductie op FEHLING's oplossing en „LUFF 2 N.” treedt reeds bij gewone temperatuur in; op het reagens van BARFOED echter pas na verwarming.

Wederom van ijskoeling gebruik makende, gaf de proef van TROMMER, zoowel met natron als met natriumcarbonaat alkalisch gemaakt, positief resultaat.

Na toepassing der osazonreactie van FISCHER ontstond een gekristalliseerd osazon, identiek met dimethylglyoxaal-osazon, dat onder ontleding bij ongeveer 235° smolt (opgegeven 239°).

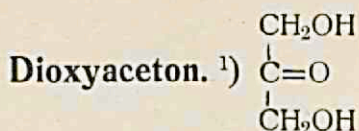
Quant. Per 50 mgr. op „FEHLING” verbruikt 16,36 cc. $\frac{1}{10}$ N.
op „LUFF 2 N.” „ 13,24 cc. $\frac{1}{10}$ N.

Reductieverhouding bij de gewone
kooktijden 0,8.

Dimethylketol heeft dus alle eigenschappen van suikers, behalve dat het met „LUFF 2 N.” pas na langeren kooktijd tot eene maximale reductie komt. ¹⁾

¹⁾ De mogelijkheid bestond, dat bij 5 min. koken de maximale reductie op „LUFF 2 N.” niet bereikt was.

Daarom kookte ik langer en het bleek toen, dat na constructie der



Dioxyaceton wordt gevormd door gisting van een **Bereiding.**
5—6 % glycerineoplossing door middel van de sorbose-
bacterie, *Bacterium xylinum*. Smpt. ongeveer 80° [BER-
TRAND (1898); BERTRAND—SAZERAC (1901)].

De oplossing van FEHLING werd bij kamertemperatuur **Eigen-**
gereduceerd; „LUFF 2 N.” en het reagens van BARFOED **schappen.**
evenwel pas na verwarming. **Qual.**

De proef van TROMMER verliep positief. Wanneer met
natron werd alkalisch gemaakt moest met ijs gekoeld
worden.

Na toepassing der osazonreactie van FISCHER ontstond
een gekristalliseerd osazon met smpt. 131°.

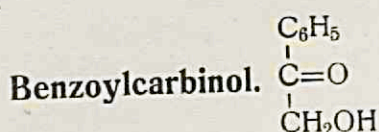
Per 28 mgr. op „FEHLING” verbruikt	6 cc. $\frac{1}{10}$ N.	Quant.
op „LUFF 2 N”	11,9 cc. $\frac{1}{10}$ N.	
Reductieverhouding	1,98.	

Zooals te verwachten was, gedraagt het dioxyaceton zich
dus in alle opzichten als een suiker.

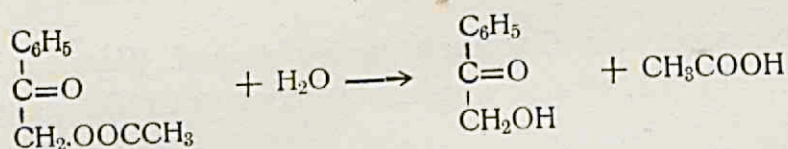
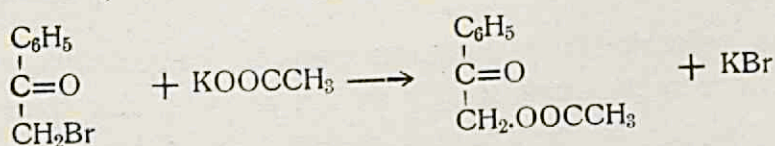
curven, voorstellende de reductie op „FEHLING” en „LUFF 2 N.” bij
verschillende kooktijden, deze beide lijnen een snijpunt moesten ver-
toonen na ongeveer 2½ uur koken. Werkelijk vond ik voor de
reductieverhouding 1,17 bij een kooktijd van 3 uur.

In den regel wordt bovengenoemd snijpunt bij gewone suikers
reeds na 1 min. koken gevonden.

¹⁾ Dr. B. SJOLLEMA, leeraar aan 's Rijks veeartsenijschool te Utrecht,
was zoo welwillend mij wat dioxyaceton af te staan, waarvoor ik
hem hier nog eens mijn dank betuig.



Bereiding. Dit lichaam wordt bereid door broomacetophenon te koken met alcoholisch kaliumacetaat en het gevormde acetaat te verzeepen met bariumcarbonaat. Smpt. 75° [MÖHLAU (1882 en 1883)].



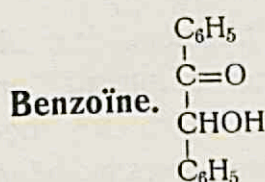
Eigen-schappen. De waterige oplossing reduceerde de oplossing van FEHLING onmiddellijk bij kamertemperatuur; „LUFF 2 N.” na eenige minuten staan; het reagens van BARFOED eerst na verwarming.

De proef van TROMMER gaf met natron en natriumcarbonaat positief resultaat; in het eerste geval moest met ijs gekoeld worden.

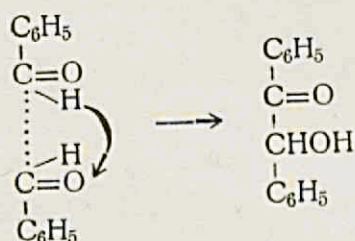
Na toepassing der osazonreactie van FISCHER ontstond een gekristalliseerd osazon met smpt. 152°.

Quant. Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 12,7 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 op „LUFF 2 N.” „ 14,2 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 Reductieverhouding 1,11.

Benzoylcarbinol moet dus als een aromatische suiker beschouwd worden.



Volgens ZINCKE (1879) wordt benzoïne gemakkelijk ver- **Bereiding.**
 kregen door zuiver benzaldehyde korten tijd te verwarmen
 met een alcoholische cyaankaliumoplossing. Smpt. 137°.



Benzoïne is bij gewone temperatuur in water onoplos- **Eigen-**
 baar, terwijl bij kooktemperatuur de oplosbaarheid even- **schappen.**
 eens zeer gering is. Om toch de verschillende reacties uit te **Qual.**
 kunnen voeren werd benzoïne in zoo weinig mogelijk alcohol
 van 95 % opgelost en met deze oplossing geëxperimenteerd.

De oplossing van FEHLING werd onmiddellijk bij kamer-
 temperatuur gereduceerd; „LUFF 2 N.” en het reagens
 van BARFOED eerst na verwarming.

De proef van TROMMER verliep, zoowel met natron als
 met natriumcarbonaat alkalisch gemaakt, positief. In het
 eerste geval moest met ijs gekoeld worden.

Na uitvoering der osazonreactie van FISCHER ontstonden
 olieachtige druppels. Na omkristallisatie uit alcohol van
 50 % ontstond een kristallijn osazon met smpt. 210° (op-
 gegeven 225°).

Quant. De reductieverhouding kon ik niet bepalen, daar bij toevoeging der alcoholische oplossing aan „FEHLING” en „LUFF 2 N.” het benzoïne niet opgelost blijft. Ook toepassing van andere met water mengbare oplosmiddelen had geen resultaat.

Overigens moet benzoïne op grond van zijn eigenschappen tot de suikers gerekend worden.

HOOFDSTUK III

In het vorige hoofdstuk is de vraag behandeld of de groepeerings- $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ voldoende is om een chemisch lichaam

als een suiker te kenmerken; een tweede vraag is nu of deze atoomgroepeerings- $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ noodzakelijk is; m.a.w. bestaan er nog *andere* stoffen met naverwante atoomgroepeerings- $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$ welke zich *ook* als suiker gedragen.

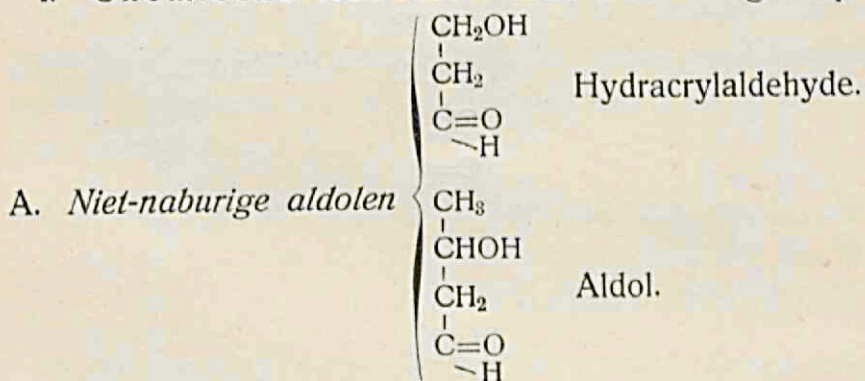
Ter beantwoording dezer vraag maakte ik gebruik van stoffen, waarbij zich één of meerdere ongeoxydeerde C-atomen bevinden tusschen de carbonyl- en carbinolgroep.

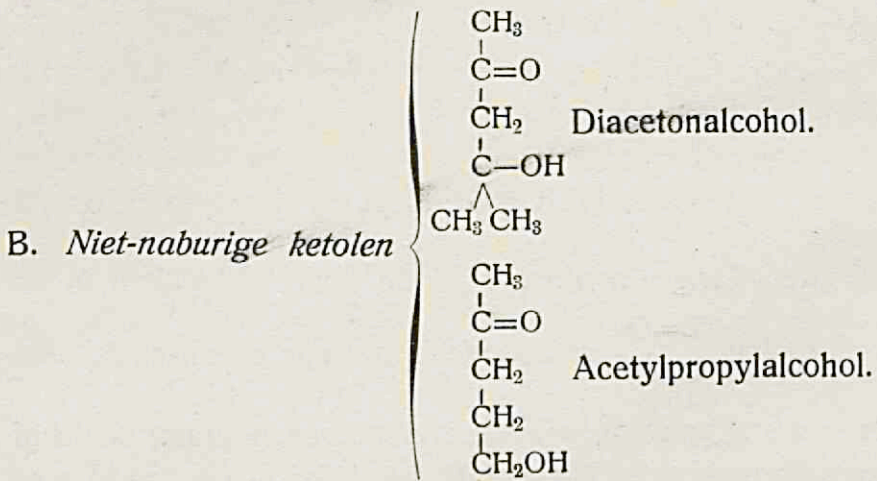
Er kunnen zich dan twee gevallen voordoen:

- 1e. Er bevindt zich slechts één OH-groep in het molecule,
- 2e. Er bevinden zich meerdere OH-groepen aan naast elkaar gelegen koolstofatomen.

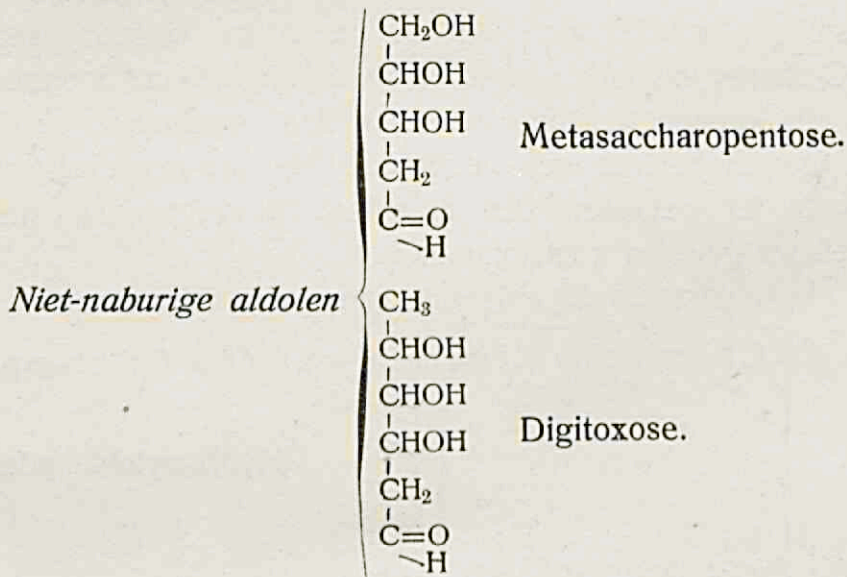
Ik onderzocht de volgende chemische lichamen:

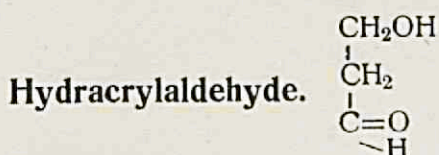
I. Chemische lichamen met één OH-groep.





II. Chemische lichamen met meerdere OH-groepen.

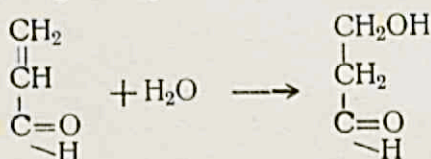




Volgens NEF (1904) vormt zich hydracrylaldehyde bij verhitten van acroleïne met vier gewichtsdeelen water in een toegesmolten buis bij 100° C. **Bereiding.**

Het gebruikte acroleïne moet geheel vrij zijn van SO₂; het werd door mij bereid uit glycerine met een watergehalte van hoogstens 5 % en uitgedroogd magnesiumsulfaat volgens de methode van WITZEMANN (1914.)

Kpt. hydracrylaldehyde 90° bij 18 mM. druk.



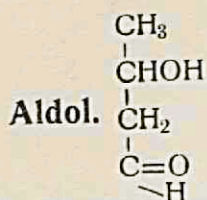
De oplossing van FEHLING werd bij verwarming gereduceerd, evenals „LUFF 2 N”. Met het reagens van BARFOED trad *geen* reductie in. **Eigen-schappen. Qual.**

De proef van TROMMER gaf zoowel met natron als met natriumcarbonaat *negatief* resultaat.

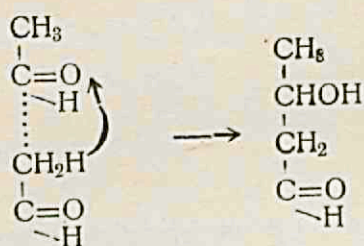
Na uitvoering der osazonreactie van FISCHER ontstond *geen* gekristalliseerd reactieproduct. Aniline noch ammonia konden aangetoond worden. Een oplosbaar osazon is dus *niet* gevormd.

Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 3.5 cc. $\frac{1}{10}$ N. **Quant.**
 op „LUFF 2 N.” „ 2.72 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 Reductieverhouding 0.77.

Hydracrylaldehyde gedraagt zich dus *niet* als een suiker.



Bereiding. Aldol wordt gevormd door condensatie van twee moleculen acetaldehyde (versch bereid uit paraldehyde) door middel van kaliumcyanide bij lage temperatuur. Het ontstane aldol wordt met aether uitgeschud en de uitschuddingen na droging en, verdamping van de aether geredificeerd. Kpt. $80^\circ\text{--}90^\circ$ bij 20 mM druk (CLAISEN 1899).



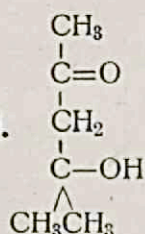
Eigen-schappen. Aldol reduceert FEHLING's oplossing bij verwarming, evenals „LUFF 2 N.”, daarentegen het reagens van **Qual.** BARFOED *niet*.

De proef van TROMMER werd *niet* gegeven, noch met natron, noch met natriumcarbonaat.

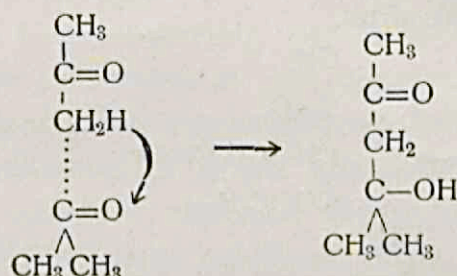
Een osazon werd *niet* gevormd; aniline en ammonia konden *niet* aangetoond worden.

Quant. Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 5.42 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 op „LUFF 2 N.” „ 0.1 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 Reductieverhouding 0.018.

Te oordeelen naar de eigenschappen kan aldol *niet* tot de suikers gerekend worden.

Diacetonalccohol.

Volgens KÜSTER en HEBERLEIN (1905) wordt diaceton- **Bereiding.**
 alcohol gevormd door inwerking van natron op aceton door
 gedurende twee dagen te schudden bij kamertemperatuur.
 Kpt. $163^{\circ},5-164^{\circ},5$.



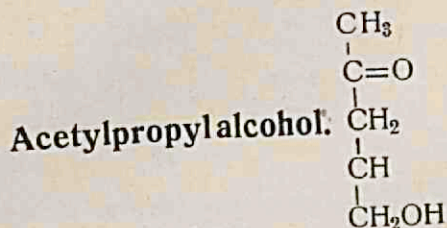
De oplossing van FEHLING wordt door diacetonalccohol **Eigen-**
 bij verwarming slechts zwak gereduceerd; „LUFF 2 N.” **schappen.**
 in het geheel *niet*, evenmin het reagens van BARFOED. **Qual.**

De proef van TROMMER werd evenmin gegeven; noch
 met natron, noch met natriumcarbonaat.

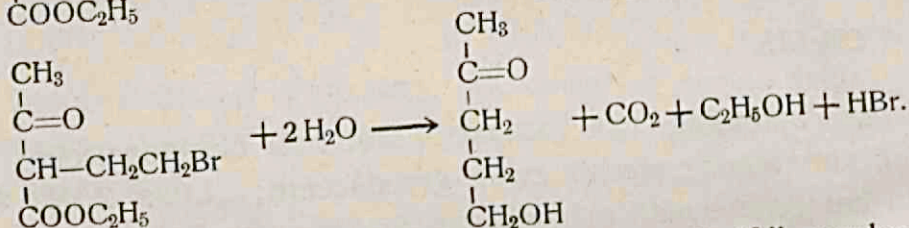
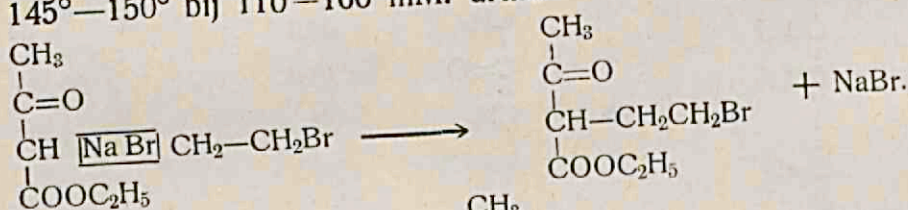
Een osazon werd *niet* verkregen; aniline en ammonia
 konden *niet* worden aangetoond.

Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 0,19 cc. $\frac{1}{10}$ N. **Quant.**
 op „LUFF 2 N.” „ 0 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 Reductieverhouding 0.

Diacetonalccohol gedraagt zich *niet* als een suiker.



Bereiding. LIPP (1889) bereidde acetylpropylalcohol uit acetylazijnester, aethyleenbromide en natriumaethylaat. De ontstane broomaethylacetylazijnester wordt daarna met zoutzuur verzeept en het aldus gevormde bromide gaat onder afsplitsing van broomwaterstof over in den alcohol. Kpt. $145^\circ-150^\circ$ bij 110–160 mM. druk.



**Eigen-
schappen.
Qual.**

De oplossing van FEHLING en „LUFF 2 N.” werden slechts zeer zwak gereduceerd; het reagens van BARFOED echter *niet*.

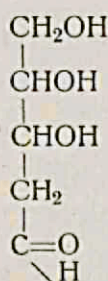
De proef van TROMMER verliep negatief.

Een osazon werd *niet* gevormd; aniline en ammonia konden *niet* aangetoond worden.

Quant. Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 0,54 cc. $\frac{1}{10}$ N.
 op „LUFF 2 N.” „ 0,097 cc. $\frac{1}{10}$ N.

Reductieverhouding 0,18.

Acetylpropylalcohol voldoet *niet* aan de eischen, aan suikers gesteld.

Metasaccharopentose.

Dit door KILIANI (1904, 1905 etc.) bereide, suikerachtige **Bereiding.** lichaam wordt gevormd door oxydatie van het bariumzout van metasaccharinezuur met waterstofperoxyde en basisch ferriacetaat.

Door inwerking van kalk op melksuiker ontstaan o.a. de calciumzouten van het iso-, para- en metasaccharinezuur. Het isosaccharinaat kristalliseert bij indampen der oplossing in grove kristallen uit en wordt door filtratie verwijderd; de beide andere zouten blijven in oplossing, worden met oxaalzuur in de warmte ontleed en de vrijgeworden zuren door koken met bariumcarbonaat omgezet in de bariumzouten, die na verzadiging der oplossing met alcohol in rijkelijke hoeveelheid uitkristalliseeren.¹⁾

In het verkregen zout, dat een mengsel is van bariummeta- en parasaccharinaat werd een kristalwaterbepaling gedaan, terwijl van het aldus verkregen kristalwatervrije zout het bariumgehalte werd bepaald door herhaald afrooken met sterk zwavelzuur en wegen van het gevormde bariumsulfaat.



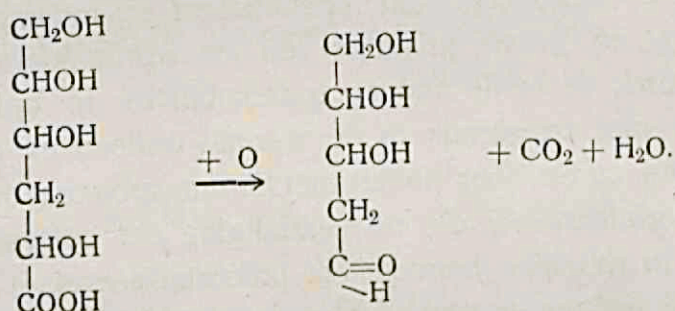
H_2O	Ba
gevonden: 12,19 %	gevonden: 27,79 %
berekend: 12,69 %	berekend: 27,73 %

¹⁾ Deze kristallisatie gelukte pas na enting met materiaal, ontvangen van Prof. KILIANI, waarvoor ik hem bij dezen ten zeerste dank.

Geoxydeerd wordt met waterstofperoxyde 30 % „MERCK” in tegenwoordigheid van basisch ferriacetaat (door mij bereid volgens voorschrift der Pharm. Germ. Ed. III, 1890).

Na uitdampen tot stroopdikte, wordt herhaaldelijk uitgetrokken met absoluten alcohol en de aldus verkregen alcoholische oplossing verdampt, waarna de metasaccharopentose als stroop achterblijft, die na wrijven kristalliseert. ¹⁾

De zoover mogelijk in vacuo uitgedroogde kristalkoek wordt in een gelijk gewicht kouden methylalcohol onder schudden in een gesloten kolfje opgelost en daarna 1,5 maal het gewicht aan watervrijen aether toegevoegd. Na 4—8 dagen kristalliseert de metasaccharopentose in groote kristallen uit. Smpt. 94° (opgegeven 95°).



Eigen-
schappen
Qual.

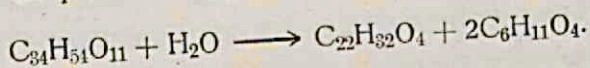
Bij verwarming met de oplossing van FEHLING en „LUFF 2 N.” trad reductie in; het reagens van BARFOED werd evenwel *niet* gereduceerd.

Zoowel bij gebruik van natron als van natriumcarbonaat verliep de proef van TROMMER positief.

Het gelukte KILIANI niet een osazon te verkrijgen, het-

¹⁾ Volgens onderzoekingen van KILIANI ontstaat ook uit het bariumzout van het parasaccharinezuur de metasaccharopentose; de parasaccharopentose gaat door intramoleculaire atoomverschuiving in den meta-vorm over.

toevoeging van water uit de alcoholische oplossing neergeslagen, afgefiltreerd en het filtraat, waarin zich de digitoxose bevindt, van zoutzuur bevrijd door schudden met zilveroxyde. Na verwijdering door filtratie van het zilverchloride wordt bij gewone temperatuur in vacuo ingedampt. De achterblijvende stroop kristalliseert gemakkelijk. De kristallen worden op onverglaasd aardewerk gedrukt, afgewasschen met aether, waaraan een geringe hoeveelheid methylalcohol is toegevoegd en in vacuo gedroogd. Smpt. 96° (opgegeven 101°).



**Eigen-
schappen.**
Qual.

De waterige oplossing reduceerde de oplossing van FEHLING en „LUFF 2 N.” bij verwarming; het reagens van BARFOED evenwel *niet*.

De proef van TROMMER verliep op beide manieren positief.

Een gekristalliseerd osazon kon niet afgescheiden worden, evenmin konden aniline en ammonia aangetoond worden.

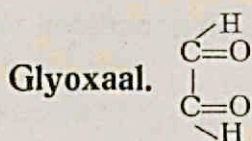
Quant.

Per 10 mgr. op „FEHLING” verbruikt 2,43 cc. $\frac{1}{10}$ N.
op „LUFF 2 N.” „ 1,09 cc. $\frac{1}{10}$ N.

Reductieverhouding bij de gewone
kooktijden 0,44.

Bij langer voortgezet koken werd per 10 mgr. digitoxose op „LUFF 2 N.” verbruikt 2,7 cc. $\frac{1}{10}$ N. en 3,83 cc. $\frac{1}{10}$ N. bij kooktijden van 15, resp. 30 min.; zoodat reeds na 15 min. de reductieverhouding boven 1 ligt.

Op „FEHLING” werd n.l. bij driemaal langeren kooktijd dus 6 min. per 10 mgr. 2,56 cc. $\frac{1}{10}$ N. verbruikt, zoodat bij 2 min. kooktijd de maximale reductie op „FEHLING” vrijwel bereikt was.



Glyoxaal ontstaat door langzame oxydatie van alcohol **Bereiding.** door salpeterzuur naast allerlei andere oxydatieproducten. Het glyoxaal wordt als natriumbisulfiëterverbinding afgescheiden, overgevoerd in de bariumbisulfiëterverbinding, deze met zwavelzuur ontleed en de oplossing, na verwijdering door filtratie van bariumsulfaat, uitgedampt op het waterbad. (DEBUS, 1857 en 1859; zie ook ERDMANN, Darstellung Organischer Präparate). Ik verkreeg aldus steeds een product, dat in water vrijwel onoplosbaar was.

De verschillende reacties zijn daarom verricht met glyoxaal „SCHUCHARDT”, dat geïdentificeerd werd door het smeltpunt van het osazon, en dat in water oplosbaar was.

De waterige oplossing reduceerde de oplossing van **Eigen-** FEHLING en „LUFF 2 N.” bij verwarming; het reagens van **schappen** BARFOED werd niet gereduceerd. **Qual.**

De proef van TROMMER verliep met natron en natriumcarbonaat positief.

Na uitvoering der osazonreactie van FISCHER ontstond een gekristalliseerd osazon met smpt. 168° (opgegeven 169° — 170°).

Per 100 mgr. op „FEHLING” verbruikt 2 cc. $\frac{1}{10}$ N.	Quant.
op „LUFF 2 N.” „ 0,4 cc. $\frac{1}{10}$ N.	
Reductieverhouding bij de gewone kooktijden 0,2.	

Bij langer koken met „LUFF 2 N.” werden per 100 mgr.

verbruikt 1,55; 1,84; 2,2 en 4 cc. $\frac{1}{10}$ N. bij kooktijden van 15, resp. 30 en 60 min. en 4 uur.

Dat hier het theoretisch reductiecijfer van $\frac{100}{58} \times 40 = 69$ cc. bij lange na niet bereikt wordt, moet waarschijnlijk aan omzetting van het glyoxaal in glycolzuur door koking met het alcali worden toegeschreven.

Het feit, dat aan glyoxaal bovengenoemde typische suikereigenschappen toekomen, moet verklaard worden door de veronderstelling, dat dit lichaam in waterige oplossing een hydraat vormt, zooals dit ook bekend is van chloral, dat door additie van water in het overeenkomstige hydraat overgaat.

Voor deze veronderstelling spreekt ook het feit, dat de waterige oplossing van glyoxaal ongekleurd is, terwijl de oplossingen in watervrije oplosmiddelen, o.a. aether, petroleumaether, benzol en aethylacetaat de oorspronkelijke gele kleur behouden hebben, waarop door HENRY (1907) reeds gewezen is.

Reductie van hoogmoleculaire suikers.

Het feit, dat bij metasaccharopentose en digitoxose de maximale reductie op „LUFF 2 N.” eerst na langeren kooktijd intreedt, gaf mij aanleiding, om ook het gedrag van suikers met hooger moleculairgewicht vast te stellen, wat betreft hun reduceerend vermogen op „LUFF 2 N.” in verband met den kooktijd.

De eenvoudigste hiervoor in aanmerking komende suikers zijn de disacchariden met open carbonylgroep, lactose en maltose.

In tegenstelling met glucose, wordt bij laatstgenoemde suikers de maximale reductie op „LUFF 2 N.” veel langzamer bereikt, zooals blijkt uit onderstaande tabel:

Reductie per 50 mgr. na:	Glucose	Lactose	Maltose
5 min.	17,7	9,4	9,3
15 „	18,8	12,8	12,3
30 „	19,2	13,1	12,8
60 „	20,0		

Deze langzamer intredende reductie komt nog sterker tot uiting bij gebruik van de zwak zure koperoxyde-oplossing van BARFOED. Zoowel bij lactose als bij maltose treedt hier de reductie eerst bij langer koken in, wat waarschijnlijk in

verband staat met de langere koolstofketen, en het daardoor hogere molecuulgewicht, evenals bij metasaccharopentose en digitoxose het ongeoxydeerde C-atoom tussen carbinol en carbonylgroep de waarschijnlijke oorzaak van dit verschijnsel is.

De langzamer intredende reductie op „LUFF 2 N.” gaat dus steeds gepaard met geringe, zooal niet totaal uitblijvende reductie op de azijnzure koperoxyde-oplossing volgens BARFOED.

Samenvatting der resultaten.

Uit de studie van verschillende analytisch-chemische kenmerken van de gewone suikers en van die lichamen, van welke het twijfelachtig is of zij tot de suikers te rekenen zijn, is gebleken, dat de volgende definities het meest rationeel zijn:

Open suikers zijn die organische stoffen, bestaande uit C, H, O, welke de hierna te noemen analytisch-chemische kenmerken bezitten.

Structuur-chemisch zijn deze stoffen naburige aldolen of ketolen, of niet-naburige aldolen of ketolen, maar dan met meerwaardige alcohol-functie.

Gesloten suikers zijn die organische stoffen, bestaande uit C, H, O, welke bij hydrolytische splitsing open suikers opleveren.

Hieronder vallen dan, behalve de disacchariden en polysacchariden met gesloten carbonylbinding, ook de glycosiden.

Analytisch-chemisch zijn de open suikers gekenmerkt door:

1. De reactie van TROMMER, welke zoowel uitgevoerd met natriumcarbonaat als met natronloog voor deze lichamen algemeen en bijna specifiek ¹⁾ geldt.

2. de reductie van de oplossing van LUFF, een van natriumcarbonaat alkalische koperoxyde-oplossing, welke

¹⁾ De reactie wordt n.l. bovendien gegeven door formaldehyde in geconcentreerde oplossing en door glyoxaal.

eigenschap meer specifiek is dan de reductie van de bekende oplossing van FEHLING. De reactie geldt algemeen voor open suikers, is in zooverre niet geheel specifiek als ook zwakke reductie van het reagens van LUFF kan optreden bij niet-naburige aldolen en ketolen, welke niet tevens meerwaardige alcoholen zijn.

3. een reductieverhouding van ongeveer 1, d. w. z. dat de oplossing van LUFF na voldoende lang koken minstens even sterk als de oplossing van FEHLING wordt gereduceerd.

De sterkst reduceerende onder de open suikers kunnen bovendien de beide volgende eigenschappen bezitten, welke dan in den regel gepaard gaan:

4. de reductie van de zwak azijnzure oplossing van koperoxyde volgens BARFOED tot koperoxydule.

5. de reductie van phenylhydrazine tot ammonia en aniline en in verband daarmede de osazonvorming.

Benzoylcarbinol en benzoïne zijn aromatische open suikers.

LIJST VAN LITERATUURPLAATSEN,
ALPHABETISCH GERANGSCHIKT NAAR DE AUTEURS EN
VERDER CHRONOLOGISCH.

- BARFOED, 1873, Z. f. Anal. Chem. **12**, 27.
BARRESWILL, 1844, Journ. de Pharm. et de Chim. [3], **6**, 301.
BERTRAND, 1898, Compt. Rend. **126**, 842 en 984.
BERTRAND-SAZERAC, 1901, Compt. Rend. **132**, 1504.
CLAISEN, 1899, Ann. **306**, 322.
DEBUS, 1857, Ann. **102**, 20.
1859, Ann. **110**, 323.
DIELS-JOST, 1902, Ber. **35**, 3290.
DIELS-STEPHAN, 1907, Ber. **40**, 4336.
FEHLING, 1849, Ann. **72**, 106.
FENTON, 1895, Journ. Chem. Soc. **67**, 774.
1899, Journ. Chem. Soc. **75**, 575.
E. FISCHER, 1884, Ber. **17**, 572.
1890, Ber. **23**, 2118.
O. FISCHER-BUSCH, 1891, Ber. **24**, 2680.
HENRY, 1907, Bull. Ac. roy. d. Belg., 94; n. C.C. 1907, I, 1783.
HINKEL-SHERMAN, 1907, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1744.
KILIANI, 1896, Arch. d. Pharm. **234**, 481.
1904, Ber. **37**, 1196.
1905, Ber. **38**, 2667.
KÜSTER-HEBERLEIN, 1905, Z. f. Anorg. Chem. **43**, 67.
LEHMANN-SCHOORL, 1912, Chem. Weekbl. **9**, 687.

- LIPP, 1889, Ber. **22**, 1196.
LOBRY DE BRUYN-ALBERDA v. EKENSTEIN,
1895, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **14**, 156 en 203.
1897, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **16**, 262.
LUFF, 1899, Ref. n. Z. f. Anal. Chem. **38**, 778.
1903, Ref. n. Z. f. Anal. Chem. **42**, 116.
MÖHLAU, 1882, Ber. **15**, 2465.
MULLIKEN, 1904, Identif. of Pure Org. Comp. Vol. I, 32.
NEF, 1904, Ann. **335**, 219.
OST, 1890, Ber. **23**, 3003.
PERKIN, 1891, Journ. Chem. Soc. **59**, 786.
PLÖCHL-BLÜMLEIN, 1883, Ber. **16**, 1292.
SCHOORL, 1912, Chem. Weekbl. **9**, 706.
STANLEY BENEDIKT, 1910, Ref. n. Z. f. Anal. Chem. **49**, 54.
TROMMER, 1841, Ann. **39**, 360.
WITZEMANN, 1914, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1766.
WOHL, 1908, Ber. **41**, 3599 en 3612.
ZINCKE, 1879, Ann. **198**, 151.
-

OVERZICHT DER RESULTATEN.

	FEHLING. (2 min.)	LUFF 2 N. (5 min.)	Reductiever- houding.	BARFOED.	TROMMER NaOH.	TROMMER Na ₂ CO ₃	Osazon.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Glycolaldehyde.	$\begin{array}{c} + \\ 0,87 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 1,26 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	1,45	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Melkzuuraldehyde.	+ (litt.)	?	?	?	?	?	+ (litt.)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Acetol. per 200 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 17,92 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 23,66 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	1,32	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Dimethylketol. per 50 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 16,36 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 13,24 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,8	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Dioxyacetol. per 28 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 6 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 11,9 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	1,98	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Benzoylcarbinol. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 12,7 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 14,2 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	1,11	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Benzoïne.	+	+	?	+	+	+	+
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Hydracrylaldehyde. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 3,5 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 2,72 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,77	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Aldol. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 5,42 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 0,1 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,018	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ Diacetonalcohol. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 0,2 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ 0 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$		—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Acetylpropylalcohol. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 0,54 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 0,097 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,18	—	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Metasaccharopentose. per 26 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 8,11 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 6,51 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,8	—	+	+	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Digitoxose. per 10 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 2,43 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 1,09 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,44	—	+	+	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ / \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Glyoxaal. per 100 mgr.	$\begin{array}{c} + \\ 2 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	$\begin{array}{c} + \\ 0,4 \text{ cc. } \frac{1}{10} \text{ N} \end{array}$	0,2	—	+	+	+



STELLINGEN.

I

De gangbare voorstelling van het reduceerend^z vermogen van suikers is verwerpelijk.

II

De reactie van ROSENTHALER op de alcoholfunctie bezit weinig analytische waarde.

ROSENTHALER, 1912, Chem. Zeit. 36, 830.

III

De bepaling van geringe hoeveelheden pentosen naast hexosen volgens de phloroglucide-methode van TOLLENS is aan bedenkingen onderhevig.

IV

Er moet onderscheid gemaakt worden tusschen osazonvorming en osazonreactie.

V

De ammoniakbepaling, volgens de boorzuurmethode van

WINKLER, bezit zekere voordeelen boven die, waarbij ammoniak door terugtitratie bepaald wordt.

WINKLER, 1913, Z. f. Angew. Chem. 26, 231.

VI

De verdeeling der monosacchariden in biosen, triosen, enz., behoort te geschieden naar het aantal C-atomen.

VII

Wanneer verdenking bestaat, dat conserveermiddelen aanwezig zijn, is de uitvoering van één reactie, ter onderscheiding van rauwe en gekookte melk, niet voldoende.

VIII

Internationale nomenclatuur voor de artikelen der Pharmacopoea is gewenscht.

IX

De afleiding van het woord „Damar”, zooals die gegeven wordt door MOSZKOWSKY kan niet als de meest juiste beschouwd worden.

MOSZKOWSKY, 1908, Notizblatt Berl. Bot. Gartes, 5, 80.

X

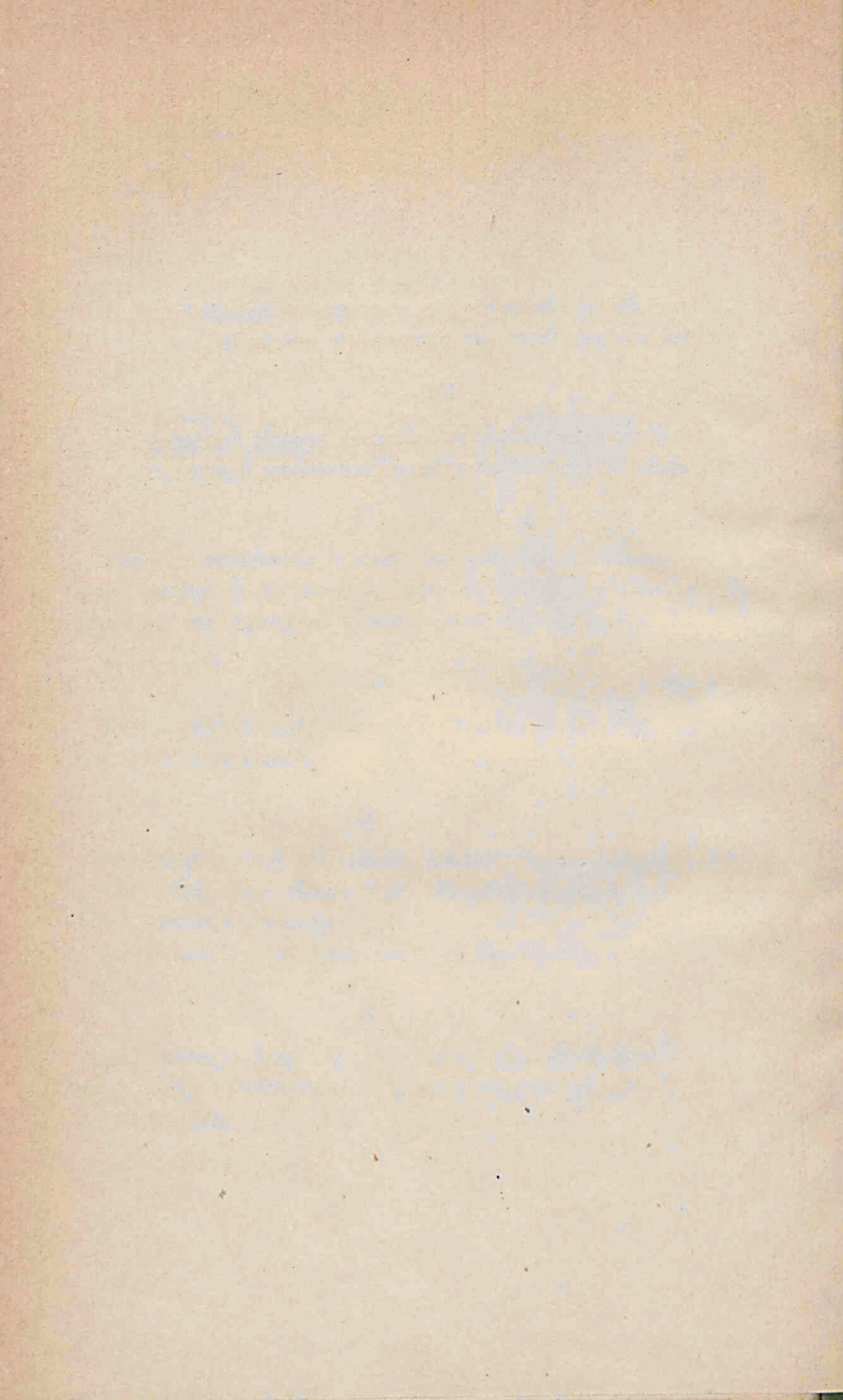
De onderscheiding van de plantaardige en dierlijke grondstoffen in technische en pharmaceutische drogerijen is ongewenscht.

XI

Omschrijving van de eischen, waaraan voedingsmiddelen moeten voldoen, dient van rijkswege te geschieden.

XII

Het pathologisch-chemisch onderzoek behoort krachtens zijn opleiding geheel thuis op het gebied van den apotheker.



A