
Otto Ruff:
Methoden zur Erkennung
und Reindarstellung von Zuckern.

Sonderabdruck
aus den
Berichten der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft
Zehnter Jahrgang 1900. Heft 3.

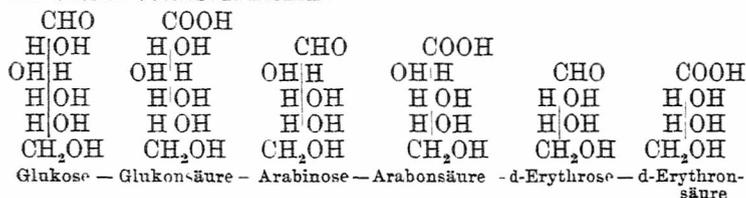
BERLIN
Verlag von Gebrüder Borntraeger
SW 46 Schönebergerstrasse 17a.

325. Otto Ruff: Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern.

Vorgetragen in der Sitzung am 1. März vom Verfasser.

Wenn ich es unternehme, über einige Methoden zur Erkennung und Reindarstellung von Zuckern zu berichten, so geschieht dies im Anschluss an einige Oxydationsversuche in der Zuckergruppe, die ich in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft¹⁾ veröffentlicht habe.

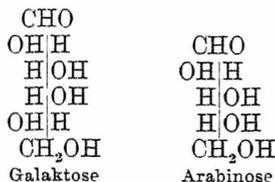
Von dem Gedanken ausgehend, dass im Pflanzenorganismus die weitverbreiteten Pentosen aus den Hexosen entstehen, suchte ich nach einem Wege, diesen Übergang synthetisch zu realisieren und oxydierte deshalb die Glukonsäure, welche der Theorie zufolge das erste Oxydationsprodukt der Glukose ist, mit Liq. ferr. subac. im Sonnenlicht. Dabei erhielt ich d-Arabinose. Es war mir also durch diese gelinde Oxydation, die sich übrigens noch nach verschiedenen anderen Methoden ausführen lässt, gelungen, das Carboxyl der einbasischen Zuckersäure als Kohlensäure abzuspalten und die ihm zunächst stehende Alkoholgruppe zur Aldehydgruppe zu oxydieren: in analoger Weise gelang es mir, die aus d-Arabinose erhaltliche d-Arabonsäure zur d-Erythrose und d-Erythronsäure abzubauen. Die beistehenden Formeln werden diese Beziehungen am besten veranschaulichen:



Damit habe ich nun scheinbar meine ursprüngliche Annahme von der Entstehung der kohlenstoffärmeren Zucker aus den

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31. 1573; 32. 550; 32. 2269; 32. 3672.

Hexosen bestätigt — freilich nur scheinbar; denn die von mir auf diese Weise erhaltene d-Arabinose hat sich noch nirgends in der Natur gefunden, während die optisch entgegengesetzte Pentose in Form ihres Polysaccharids ausserordentlich weit verbreitet ist — so vor allem in den verschiedenen Gummiarten und Pflanzenschleimen, die bei der Hydrolyse alle mehr oder weniger l-Arabinose liefern. — Da ein direkter und einfacher Uebergang von solch komplizierten aktiven Verbindungen, wie es die Zucker sind, in ihre optischen Antipoden nicht leicht denkbar erscheint, so schliesse ich mich, um diese merkwürdige Thatsache zu erklären, der Hypothese de Chalmot's¹⁾ an, der annimmt, dass die Pentosen, die ihrer Hauptsache nach jedenfalls nur als Polysaccharide auftreten, nicht aus den Hexosen, sondern gleichfalls aus deren Polysacchariden entstanden sind. In diesen nimmt man die Aldehydgruppe der Zucker so fest gebunden an, dass sie vor Oxydation geschützt ist und dass deshalb die endständige Alkoholgruppe der Oxydation zuerst anheimfällt und abgespalten werden kann. So würden, wie sich aus einer Betrachtung der Konstitutionsformeln ergibt, die Arabane (mit der Endung „an“ hinter dem Namen des Zuckers bezeichnet man die den Zucker liefernden Polysaccharide) aus den Galaktanen, die Nylane aus den Glukosanen



entstehen und diese Annahme hat manches für sich; sie wird aber durch keine einzige einwandfreie Reaktion in der Zuckergruppe gestützt und meine eigenen Versuche in dieser Hinsicht waren sämtlich ergebnislos. Ich habe die Hoffnung darum nicht aufgegeben, dass sich bei der grossen Verbreitung der freien d. h. nicht als Polysaccharid vorhandenen Glukose auch deren Abbauprodukte, die d-Arabinose und d-Erythrose in der Natur noch finden werden und da es für die Bildung der Kohlenhydrate und deren Beziehung unter einander von hohem Interesse wäre, wenn sich der eine oder andere dieser Zucker in der Natur nachweisen liesse, so hoffe ich durch einige nützliche Winke auch weitere Kreise für die Untersuchung der Drogen speziell in dieser Hinsicht interessieren zu können.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 2722.

Manches, was ich sagen werde, wird dem Zuckerspezialisten selbstverständlich erscheinen, aber ich glaube deshalb doch nicht, einige altbekannte Reaktionen übergehen zu dürfen, da gerade von der richtigen Beobachtung dieser häufig der Erfolg des ganzen Arbeitens abhängt. Da sich die meisten Zucker in Form ihrer Polysaccharide finden, so mögen einige kurze Bemerkungen über diese vorausgehen: im weiteren werde ich mich auf die nicht weiter hydrolysierbaren Zucker beschränken. Um die Polysaccharide zu charakterisieren muss erst deren Hydrolyse vorausgehen, so lange es sich nicht um hinreichend charakteristische Di- oder Trisaccharide, wie den Rohr- oder Milchezucker oder die Raffinose handelt. Einige der wichtigsten Polysaccharide sind die Xylane oder das Holzgummi, das sich dem Holz durch verdünnte Sodaauflösung entziehen lässt, die Arabane, welche mit den Galaktanen zusammen unsere bekannten Gummisorten und Pflanzenschleime bilden, die Glukosane, zu welcher Stärke und Cellulose gehören, und endlich das Inulin, Laktosin, die Cyclamose, Gentianose u. a. Je nach dem Grade ihrer Kondensation sind dieselben wasserlöslich oder unlöslich und sind meist zur Zeit noch nicht krystallisiert erhalten worden: die löslichen lassen sich im allgemeinen aus ihrer Lösung durch Alkohol fällen und, mit Ausnahme von Gummi arabicum, mit löslicher Stärke und den Dextrinen, auch mit Ammonium-Natrium- oder Magnesiumsulfat ausfällen.¹⁾ Sie reduzieren Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren oder nach der Spaltung durch gewisse Enzyme. Alle Polysaccharide aber werden durch Erhitzen mit 3prozentiger Schwefelsäure auf 100 p/ct. zu den ihnen zu Grunde liegenden einfachen Zuckern hydrolysiert. Im allgemeinen genügt 24stündiges Erhitzen, manche sind auch schon in viel kürzerer Zeit völlig hydrolysiert. Eine solche hydrolysierte Lösung wird am besten durch Kochen mit Baryumkarbonat von Schwefelsäure befreit, dann im Vakuum eingedampft und zur Isolierung des Zuckers wiederholt mit 95—98prozentigem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird eventuell nochmals eingedampft und wieder mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung dient zur Darstellung der Zucker, worauf ich später zurückkommen werde.

Zunächst einige Bemerkungen über das Allgemeinverhalten der Zucker: Alle Zucker sind sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Methylalkohol, wenig in Äthylalkohol, gar nicht in Chloroform und den Kohlenwasserstoffen. Sie bilden durchweg gerne übersättigte Lösungen „Syrupe“ und zeigen in solchem Zustand weit grössere Löslichkeit in Äthylalkohol als in krystallisiertem Zustand, aber

¹⁾ Pohl, Zeitschr. f. Physiol. 14. 151.

ein einziger Krystallsplitter von dem in Frage kommenden Zucker genügt, die Krystallisation in solcher Lösung einzuleiten. Es ist gerade dieser Punkt für jeden, der zum erstenmal mit der Zuckergruppe zu thun hat, der auffallendste und unangenehmste; denn das Arbeiten wird dadurch ungemein verzögert, selbst ganz reine Syrupe krystallisieren erst nach Monaten, wenn man keinen Krystall zum Anregen hat. Etwas beschleunigt wird die freiwillige Krystallisation, wenn man einen solchen Syrup häufig mit dem Glasstab reibt oder immer wieder in möglichst absolutem Alkohol löst und diesen im Exsiccator verdunsten lässt; dies gilt besonders für solche Zucker, die, ehe sie krystallisieren, völlig wasserfreie Beschaffenheit verlangen, wie die Fruktose. Feste Regeln lassen sich hier kaum aufstellen, denn gar viele Wege führen zum Ziel; so wie ich es zuletzt beschrieben, erhielt ich gemeinschaftlich mit Herrn Ollendorf¹⁾ die Lyxose krystallisiert, die Mannose wiederum erhielt von Eckenstein aus einer Lösung gleicher Teile Methylalkohol und Äther nach Verlauf einiger Monate in Krystallen, während die in der Sammlung von Herrn Geh. Rat Fischer befindliche im Verlauf von einigen Jahren von selbst krystallisierte.

Tollens und Widtsoe verfahren ihrer jüngst veröffentlichten Untersuchung der Tragantgummi²⁾ zufolge in der Weise, dass sie je einen Tropfen des zu untersuchenden Syrups auf Mikroskop-Objektträger brachten, dann mit einer Nadel je eine kaum sichtbare Spur der verschiedenen Zuckerarten in den Rand des Tropfens impften und unter dem Mikroskop beobachteten, ob nach Stunden oder Tagen die eingebrachten Krystalle verschwinden oder ob sich um die letzteren neue Krystalle bilden würden, wobei die Beobachtung in polarisiertem Licht sich als förderlich erwies. — Wesentlich ist also für jeden, der in der Zuckergruppe arbeitet, ein reichhaltiges Lager von krystallisierten Zuckern, um in der Lage zu sein, gegebenenfalls durch einen Krystallsplitter eine Krystallisation einzuleiten

Eine andere besondere Eigentümlichkeit der Zucker ist deren Lösungsvermögen für Salze, die so gross ist, dass es oft kaum möglich ist, Zucker durch Lösen in Alkohol aschefrei zu erhalten: das Aufkochen einer solchen alkoholischen Lösung beschleunigt aber stets das Ausfallen der aschehaltigen Materie.

Das wichtigste Charakteristikum für die Zucker sind ihre reduzierenden Eigenschaften und diese werden auch stets zuerst ihre

¹⁾ Wird demnächst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht werden.

²⁾ Widtsoe-Tollens ebenda. 33. 143.

Gegenwart verraten. Fehling'sche Lösung ist deshalb das unentbehrlichste Reagens der Zuckerchemie; sie erlaubt noch 0,000001 Glukose in Lösung nachzuweisen und giebt schon in der Art der Fällung des Kupferoxydulns einigen Aufschluss über die Art des zu erwartenden Zuckers. Glycerinaldehyd und Dioxyaceton reduzieren sie rasch schon in der Kälte, die Erythrose reagiert kalt damit sehr langsam und die Pentosen und Hexosen reduzieren nur die kochende Lösung. Verwendet man statt Fehling'scher Lösung eine schwach saure Kupferacetatlösung (Barfoed's Reagens), so lässt sich noch eine weitere Auswahl treffen, indem Milchzucker und Maltose durch dieses nicht reduziert werden. Freilich reduzieren auch manche andere Stoffe Fehling'sche Lösung, so besonders Eiweissstoffe; in solchen Fällen muss der Prüfung mit Fehling'scher Lösung erst eine Fällung mit Bleiacetat vorhergehen. Das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung kann noch nicht als definitiver Beweis für die Gegenwart eines Zuckers betrachtet werden. Hat man Grund, die Gegenwart eines Zuckers zu vermuten, so wird man versuchen, ein Osazon zu gewinnen.

Zu dem Zweck erhitzt man in einem Reagensglas einige ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 5—6 Tropfen Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure in leichtem Überschuss am Wasserbad. Nach längstens einer Stunde hat sich dann das Osazon meist als flockige Fällung abgeschieden, häufig aber auch ölig und letzteres ist gewöhnlich der Fall, wenn mehrere Zucker nebeneinander auftreten, wenn unnötig lange erhitzt oder wenn zu viel Phenylhydrazin verwendet wurde. Im ersten Fall trocknet man das Osazon auf Thon und krystallisiert es aus Wasser, Alkohol, Benzol oder Pyridin¹⁾ oder aus einem Gemenge dieser um, bis es konstanten Schmelzpunkt zeigt, im letzteren bringt man es durch andauerndes Kneten mit Ligroin, Petroläther und Wasser, alsdann vorsichtiges Lösen in Alkohol oder einem andern Lösungsmittel zum Krystallisieren. Die Auffindung dieser Reaktion durch Emil Fischer²⁾ ist für die Zuckerchemie einer, ihrer bedeutendsten Fortschritte gewesen. Sie ist ziemlich empfindlich und erlaubt häufig aus der Art der Osazonbildung Schlüsse auf die Art des Zuckers. Manche Osazone, z. B. dasjenige der Glukose, fallen schon während des Erhitzens flockig krystallinisch, andere, wie das Galaktoseosazon erst beim Erkalten oder wie das Osazon des Milchzuckers, der Maltose und Turanose erst bei grösserer Konzentration. Der Schmelzpunkt ist für manche Osazone charakteristisch, doch ist deren — bei Gemengen

1) Neuberg. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 32, 3384.

2) E. Fischer, ebenda 19, 1920.

allerdings sehr schwer zu erzielende — völlige Reinheit notwendige Voraussetzung. Im allgemeinen zeigen die Osazone der höchstmolekularen Zucker auch die höheren Schmelzpunkte.

All diesen ausserordentlichen Vorzügen steht aber ein Mangel gegenüber — die Reaktion erlaubt wohl sicheren Schluss auf die Gegenwart eines Zuckers als Zucker, sie erlaubt aber, selbst wenn das Osazon ganz rein vorliegt, nicht den weiteren, ob Aldose oder Ketose vorliegt, und in vielen Fällen ist es kaum möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, welcher aktiven Form dieselbe angehört; will man letzteres durch Polarisation der Rohzuckerlösung entscheiden, so kann dies, wenn der Zucker nicht rein ist, zu den grössten Irrtümern Veranlassung geben. Um die Qualität des Zuckers sicher zu bestimmen, ist eine Isolierung in Substanz nötig. Ehe ich aber darauf eingehe, will ich noch zweier Methoden gedenken, die die Zahl der Möglichkeiten noch weiter einzuschränken im Stande sind.

Die erste erlaubt eine Unterscheidung von Hexosen und Pentosen und ist in erster Linie von Tollens¹⁾ ausgebildet. Destilliert man eine Pentose mit verdünnter Mineralsäure, so bildet sich Furfurol, oder wenn eine Methylpentose vorliegt, die in der Natur gleichfalls sehr verbreitet sind, Methylfurfurol, während Hexosen nur Spuren Furfurol und Lävulinsäure neben manchen anderen Zersetzungsprodukten liefern. Im allgemeinen wird man wie folgt verfahren: 1—3 g. Subst. werden aus einem Ölbad mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,06) destilliert, indem man sobald 30 ccm überdestilliert sind, 30 ccm derselben Säure wieder in den Kolben giebt. Giebt das Destillat beim Berühren eines mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifens eine schön rote Reaktion, so ist Furfurol, giebt es eine rein gelbe Reaktion, so ist Methylfurfurol zugegen. (Näheres: Tollens, Widtsoe Ber. 33. 143.) Beide lassen sich aus dem erst mit Kochsalz gesättigten Destillat durch Phenylhydazin und Essigsäure als Hydrazone fallen und zur Wägung bringen.

Die zweite Methode ist die Gärungsmethode. Sie beschränkt bei positivem Ergebnis die Zahl der Möglichkeiten ausserordentlich und erlaubt oft leicht, einen Zucker aus einem Zuckergemenge zu entfernen, um so die anderen reiner und leichter isolieren zu können. Gährungsfähig sind von den reduzierenden einfachen Zuckern nur die d-Glukose, d-Mannose, d-Fruktose, d-Galaktose und d-Mannonose. — Um nun aus den Extrakten einer Drogue einen Zucker in Substanz zu isolieren, wird man ihn

¹⁾ Günther, de Chalmot, Tollens, ebenda 23. 1751; 24. 694. u. 3575.

im allgemeinen im alkoholischen Extrakt zu suchen haben oder man wird sich, wenn er im wässerigen Auszug vorliegt, durch Neutralisation dieses mit Baryumcarbonat, Eindampfen im Vakuum und wiederholte Extraktion des bleibenden Syrups mit 95 procentigem Alkohol eine solche herstellen. Das letztere wird natürlich stets nötig sein, wenn es sich darum handelt, die Produkte der hydrolytischen Spaltung eines Polysaccharids festzustellen. Das Fortschreiten der Extraktion des Syrups mit Alkohol wird am besten durch wiederholte Titrierversuche in annähernd quantitativer Bestimmung kontrolliert. Die alkoholische Zuckerlösung wird bis zum Syrup eingedampft und dieser Syrup mag dann für die bereits oben beschriebenen Krystallisationsversuche verwendet werden; dieselben sind aber meist sehr zeitraubend und so hat man nach Methoden gesucht, die es ermöglichen sollten, die Zucker in Form von Verbindungen abzuscheiden, die sich leicht wieder zerlegen lassen und dabei die reinen Zucker liefern würden. Solche Verbindungen sind schon gar manche bekannt, so zunächst die Blei- und Erdalkalisaccharate, die bei der Melasseaufarbeitung des Rohrzuckers grosse technische Bedeutung erlangt haben. Viele der einfachen Zucker lassen sich mit Bleiessig und Ammoniak oder fixem Alkali in Form schwer löslicher Bleiverbindungen aus ihren Lösungen fällen, doch sind die aus diesen Verbindungen gewonnenen Zucker wenig zur Krystallisation geneigt und ich glaube, dies den Untersuchungen Lobry de Bruyns¹⁾ zufolge dem Einflusse des Alkalis zuschreiben zu müssen.

Weit geeigneter zur Reindarstellung der Zucker als diese Saccharate sind aber die Hydrazone. Dieselben entstehen aus dem Hydrazin und dem Zucker in der Kälte unter Austritt eines Mol. Wasser. Es sind schön krystallisierte, meist farblose Verbindungen, die durch starke Säuren wieder in ihre Komponenten gespalten werden. Unter den verschiedenen Homologen des Phenylhydrazins habe ich — gemeinschaftlich mit H. Ollendorff²⁾ — das Benzylphenylhydrazin als das geeignetste erkannt, Lobry de Bruyn und Alberda von Eckenstein haben dasselbe schon früher³⁾ mit Erfolg verwendet. Es zeichnet sich dieses Hydrazin vor dem einfachen Phenylhydrazin durch die leichte Bildungsweise und die Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, vor den anderen substituierten Phenylhydrazinen durch seine leichte Dar-

¹⁾ Lobry de Bruyn, Eckenstein. Rec. des trav. chim. Pays Bas 14. 156. ff. Ber. der deutsch. chem. Ges. 28. 3078.

²⁾ Ruff, Ollendorff. Ber. der deutsch. chem. Ges. 32. 3234.

³⁾ Rec. des trav. chim. Pays Bas 15. 97; 227.

stellungsweise aus.¹⁾ Wenn man nach der folg. Vorschrift arbeitet, so erhält man die Hydrazone meist leicht in krystallisiertem Zustande. Man bestimmt den Gehalt der alkoholischen Lösung des Zuckers durch Titration mit Fehling'scher Lösung, berechnet das so ermittelte Reduktionsvermögen auf g. Traubenzucker, resp. wo eine Pentose vorliegt, auf g. Arabinose und setzt dementsprechend die theoretisch berechnete Menge Benzylphenylhydrazin zu. Man digeriert etwa 1 Stunde bei ca. 80° und setzt danach, sofern die Lösung nicht zu verdünnt ist, soviel Wasser zu, bis die Flüssigkeit sich eben trübt. Nach einigen Stunden oder Tagen wird dieselbe krystallisieren. Dieselbe wird dann umkrystallisiert. Die Analyse, der Schmelzpunkt und das Drehvermögen werden meist schon mit Sicherheit die Art des Zuckers erkennen lassen. Manche Benzylphenylhydrazone sind ausserordentlich krystallisationsfähig, so besonders dasjenige der Arabinose; es krystallisiert auch aus sehr unreinen Lösungen in kürzester Zeit, wenn diese etwa 75 % Alkohol enthalten, während die Hydrazone anderer Zucker, wie Xylose, Glukose und Galaktose, unter denselben Bedingungen gelöst bleiben und erst bei weiterem Wasserzusatz ausfallen.

Aus solchen Benzylphenylhydrazonen suchte ich mit H. Ollendorf nach Herzfeld²⁾ die reinen Zucker durch Kochen mit Benzaldehyd darzustellen: während Benzaldehyd aber aus den einfachen Hydrazonen der Mannose und der Arabinose das Phenylhydrazin unter Bildung von Benzaldehydphenylhydrazon ziemlich glatt abspaltet, so dass nur wenig gefärbte Zuckerlösungen resultieren, machten wir bei den Benzylphenylhydrazonen, besonders denjenigen unserer empfindlicheren Zucker, die üble Erfahrung, dass gelb bis braun gefärbte Syrupe resultierten, die sich mit der Zeit noch etwas dunkler färbten und durch Tierkohle nicht mehr entfärben liessen. Die Syrupe verloren ausserdem — wahrscheinlich infolge von Kondensationen — ihre ursprüngliche Löslichkeit in Alkohol. Das Osazon eines von uns neu dargestellten Zuckers mit 11 C.-Atomen liess sich überhaupt nicht spalten.

Bei anderen Versuchen hatten wir aber das Benzylphenylhydrazon des Formaldehyds, seine leichte Bildungsweise und seine geringe Löslichkeit in Wasser kennen gelernt. Dies führte uns dazu, den Formaldehyd anstatt des Benzaldehyds als Spaltungsmittel der Hydrazone anzuwenden, eine Methode, die grossen Erfolg hatte. Wir erhielten als Endprodukte klare, farblose und beständige Syrupe;

¹⁾ Benzylphenylhydrazin ist jetzt auch bei C. A. F. Kahlbaum, Berlin, käuflich zu erhalten.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28. 442.

ja wir konnten dieselben sogar, zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds, wiederholt auf dem Wasserbade eindampfen, ohne dass die geringste Zersetzung eintrat.

Die Spaltung geschieht am besten in folgender Weise: 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglas in 2—3 ccm 30—40prozentiger, frisch destillierter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5 Minuten bis $\frac{1}{2}$ Stunde (je nach dem angewandten Zucker) beginnt sich die Lösung zu trüben; es scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Öl ab. Die Reaktion ist in längstens einer Stunde beendet. Man kühlt nun ab, entfernt das Formaldehydhydrazon durch mehrmaliges Ausäthern, dampft die wässrige, noch viel Formaldehyd enthaltende Lösung auf dem Wasserbade ein, nimmt den rückständigen Syrup nochmals mit Wasser auf und dampft wieder ein. Diese Operation wird eventl. wiederholt, oder es wird, wo dies möglich ist, die geringe, noch etwa vorhandene Menge Formaldehyd durch Lösen des Syrups in absoluten Alkohol entfernt. So erhält man völlig farblose Syrupe, die, soweit die entsprechenden Zucker krystallisiert bekannt sind, nach dem Impfen zu harten Krystallmassen erstarren. Diese Art der Reindarstellung von Zuckern kann noch insoweit modifiziert werden,

Benzylphenylhydrazon.

der	Schm.-P.	Löslichkeit im Wasser.	Löslichkeit im Alkohol.	Drehungs- vermögen.
d Erythrose	105,5 °	fast unl.	leicht l.	Aethylalk. 10 % — 32 °
d. u. l. Arabi- nose	174 °	„ „	in 75%ig. A. zu 0,09 %	Methylalk. 0,5% + — 18,1°)
l Xylose	99 °	ca 0,1 %	sehr leicht l.	Aethylalk. 0,57 % — 33 °
d Lyxose	138 °	„ „	„ „ „	Aethylalk. 4,9 % + 26,4 °
Rhamnose	121 °	0,2—0,06 %	6,7 %	Methylalk. 0,5 % — 6,4 °
Galaktose	154 °	„ „	0,08 %	Methylalk. 0,5 % — 17,2 °
Mannose	165 °	„ „	0,2 %	Methylalk. 0,5 % + 29,8 °
Glukose	165 °	„ „	0,1 %	Methylalk. 0,5 % — 33
Milchzucker	128 °	„ „	0,06 %	Methylalk. 0,5 % — 25,7 °

1) Für 0,5475 pCt. fand ich $\alpha = 0,08^\circ$ — Der Versuchsfehler liegt daher innerhalb einiger Grade.

als sie erlaubt, fast jeden Zucker abzuscheiden, ohne erst das kristallisierte Hydrazon zu isolieren. Zu dem Zweck wird man die alkoholische Lösung des Hydrazones auf ein geringes Volum eindampfen, mit hinreichend Wasser das Hydrazon als Öl daraus fällen, und dieses ohne weiteres in der geschilderten Weise auf den Zucker verarbeiten. Der so erhaltene Zucker ist dann jedenfalls frei von allen Nichtzuckern und von allen ätherlöslichen Ketonen oder Aldehyden.

Zur Erleichterung der Bestimmung der Benzylphenylhydrazone habe ich in umstehender Tabelle die teils von Lobry de Bruyn, teils von mir und Ollendorff bis jetzt dargestellten Benzylphenylhydrazone zusammengestellt. (Dieselben sind in reinem Zustand weiss oder schwach gelblich gefärbt.)
