

338. P. Beyersdorfer und W. Heß: Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Saccharose-Lösungen¹⁾.

(Eingegangen am 27. August 1924.)

Untersuchungen über den photochemischen Aufbau und Abbau von Kohlenhydraten wurden seit 1910 hauptsächlich ausgeführt von Berthelot und Gaudechon²⁾, Stoklasa und Zdobnický³⁾, Baly, Heilbronn und Barker⁴⁾, Bierry, Henri und Ranc⁵⁾, v. Euler und Ohlsén⁶⁾, v. Euler und Lindberg⁷⁾, P. Mayer⁸⁾, Dalström⁹⁾, Ranc und Wurmser¹⁰⁾. Über das Verhalten wäßriger Saccharose-Lösungen im ultravioletten Licht wird von den genannten Autoren kurz Folgendes ausgesagt: Der Rohrzucker wird zunächst invertiert; bei längerer Belichtungszeit wird das Glykose-Fructose-Gemisch in einfache Aldehyde, Ketone und Alkohole, sowie schließlich in Gase zerlegt. Als Zersetzungsgase wurden identifiziert CO₂, CO, CH₄ und H₂. Werden die Komponenten der Saccharose, Glykose und Fructose, einzeln bestrahlt, so sind die Zersetzungsprodukte qualitativ die gleichen; quantitativ sind sie jedoch bei gleicher Bestrahlungszeit verschieden. Je höher die Temperatur und je kurzwelliger die Strahlung, um so energischer die photochemische Reaktion.

Unsere Untersuchungen bezweckten, diese Kenntnisse über das Verhalten von Rohrzucker-Lösungen im ultravioletten Licht durch planmäßige Arbeit zu erweitern und zu vertiefen.

1. Der Einfluß von Zeit, Temperatur und Konzentration.

Es wurden $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{2}$ - und 2-molare Saccharose-Lösungen bei 20°, 70° und 100° 1–40 Stdn. ununterbrochen bestrahlt in dem bekannten Apparat von Heraeus: 3-facher Quarzmantel mit Einsteckbrenner. Die Zuckerlösungen wurden bereitet aus reinstem invertzucker-freien Rohrzucker (Polarisation 99.97%) und Leitfähigkeitswasser. Von den bestrahlten Lösungen wurden bestimmt Polarisation¹¹⁾, Inversionspolarisation¹¹⁾, Acidität¹²⁾ und Reduktionsvermögen¹³⁾. Es zeigte sich, daß bei 15–20° und $\frac{1}{8}$ -molarer Lösung der Einfluß der Bestrahlung ein kaum merklicher ist. Bei höherer Bestrahlungstemperatur — 70° und 100° — wurde die Saccharose energisch

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von W. Heß, Gießen 1924; experimentell bearbeitet im Laboratorium der Zuckerfabrik Frankenthal (Rheinpfalz).

²⁾ C. 1910, II 1038; C. r. 150, 325–397. — C. 1912, II 476; C. r. 154, 1597–1600. — C. 1912, II 1432; C. r. 155, 401. — C. 1913, I 18; C. r. 155, 831–833. — C. 1913, I 100; C. r. 155, 1016–1018. — C. 1913, I 388; C. r. 155, 1153–1156. — C. 1913, I 604; C. r. 155, 1506–1509.

³⁾ Ch. Z. 34, 945–946.

⁴⁾ C. 1921, III 1116; Soc. 119, 1025–1035.

⁵⁾ C. 1910, II 1038; C. r. 150, 316–318. — C. 1911, II 197; C. r. 152, 1629–1632.

⁶⁾ C. 1911, II 80; Journ. Chim. phys. 9, 416–422.

⁷⁾ C. 1912, I 1989; Bio. Z. 39, 410–421.

⁸⁾ C. 1911, I 1506; Bio. Z. 32, 1–9.

⁹⁾ Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 1912, B. 4, Nr. 30.

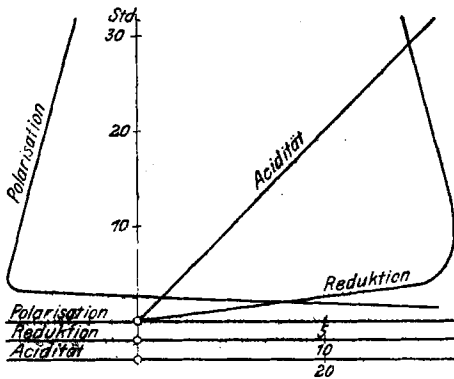
¹⁰⁾ C. 1921, III 465; Ind. Chimique 7, 429–439.

¹¹⁾ Nach den Methoden des Inst. f. Zuck.-Ind., Berlin.

¹²⁾ In Norm bzw. Millinorm/Liter (Vorschlag Thiel-Beyersdorfer; vergl. Küster, Rechentafeln 24.–26. Aufl., S. 7).

¹³⁾ Nach Beyersdorfer, Z. d. Ver. Zuck.-Ind. 1920, 21–94.

angegriffen. Die Zersetzung nimmt mit steigender Temperatur erst langsam, dann rasch zu. Bei 70° geht die Rechtsdrehung im Laufe von 32 Stdn. proportional der Bestrahlungszeit zurück. Reduktionsvermögen und Acidität nehmen annähernd proportional der Zeit zu. Bei 100° gilt für die Acidität während der ganzen Versuchsdauer — 40 Stdn. — das Gleiche. Nach Ablauf



Vorstehende Kurven mögen ein Bild vom Reaktionsverlauf bei $\frac{1}{2}$ -molarer Lösung und 100° geben.

2. Versuche mit Glykose und Fructose.

Zweck der Versuche war, festzustellen, welche der beiden Komponenten der Saccharose schneller abgebaut wird. Die Versuche wurden mit $\frac{1}{8}$ -molaren Lösungen bei 100° durchgeführt; Belichtungszeit bis zu 43 Stdn. Sie zeigten, daß Fructose wesentlich rascher zersetzt wird als Glykose. Nach 4 Stdn. ist von jener etwa 7-mal, nach 24 Stdn. etwa 3-mal und nach 40 Stdn. etwa 2-mal soviel zersetzt als von dieser, sofern man die Abnahme von Drehung und Reduktion als Maßstab gelten läßt.

3. Bestrahlung von mit Chlorophyll gefärbten Saccharose-Lösungen.

$\frac{1}{8}$ -molare Lösungen wurden bei 100° 12 Stdn. bestrahlt. 250 ccm der zu bestrahlenden Lösungen waren mit 0.3 bzw. 0.6 g Chlorophyll gefärbt worden. Nach der Bestrahlung waren Polarisation, Reduktion und Acidität die gleichen wie vorher: keine nachweisbare Veränderung der Saccharose hatte sonach stattgefunden; Chlorophyll verhindert den photochemischen Abbau der Saccharose. In dieser Schutzwirkung kommt dem Chlorophyll am nächsten das Grün PLX der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik. 0.58 g davon wurden zur Färbung der 250 ccm Zuckerlösung verwendet. Nach 12-stdg. Bestrahlung waren noch ca. 90% der angewandten Saccharose unverändert vorhanden.

4. Bestrahlung von mit Neutralsalzen versetzten Saccharose-Lösungen.

$\frac{1}{8}$ -molare Lösungen wurden bei 100° 4 Stdn. bestrahlt. Versetzt wurden sie mit wechselnden Mengen MnCl_2 (0.25—1 g), KCl (0.3—0.5 g), KBr (0.4 g), KJ (0.65 g) und CH_3COONa (0.32 g). Außer Natriumacetat beeinflusst keines der Salze die photochemische Reaktion nennenswert. Natriumacetat

von etwa 4 Stdn. geht die Rechtsdrehung der Polarisationsebene in Linksdrehung über; nach etwa 24 Stdn. sind eindeutig nachweisbare Mengen optisch-aktiver Stoffe nicht mehr in der Lösung vorhanden. Das Reduktionsvermögen erreicht nach etwa 4 Stdn. sein Maximum; dann geht es proportional der Zeit zurück, und zwar langsamer, als es bis dahin angestiegen war. Bei $\frac{1}{2}$ - und 2-molaren Lösungen ist der Reaktionsverlauf dem eben beschriebenen in allen Punkten identisch.

hemmt ganz erheblich die Reaktion, so stark, daß eine photochemische Wirkung gerade noch festgestellt werden kann. So war nach der Bestrahlung bei Zusatz von Natriumacetat die Acidität 1 Millinorm/Liter, während bei Zusatz der anderen Salze bzw. ohne Zusatz die Acidität ca. 7 Millinorm/Liter betrug. In den letztgenannten Fällen war nahezu alle ursprünglich vorhandene Saccharose (4.2 %) invertiert worden, während bei Zusatz von Natriumacetat nur 0.35 % Invertzucker nachgewiesen werden konnten. Dieses Ergebnis ist nicht erstaunlich. Die inversions-hemmende Wirkung des Natriumacetats ist bekannt (Nernst, Theoretische Chemie). Primär werden H-Ionen gebildet. Diese invertieren die Saccharose. Erst die so gebildeten Glykose und Fructose werden photochemisch weiter abgebaut. Das Rohrzucker-Molekül ist der Einwirkung kurzweiliger Strahlen gegenüber äußerst stabil, so stabil, daß die heute angenommene Verkettung seiner beiden Komponenten durch Sauerstoff unwahrscheinlich erscheint.

5. Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte.

a) Gase: Versuchsbedingungen: $\frac{1}{2}$ -molare Lösung bei 100°. 15 Min., nachdem die Lösung 100° erreicht hat, beginnt die Gasentwicklung, um nach etwa 4 Stdn. ihr Maximum bei ca. 20 ccm/ $\frac{1}{2}$ Stde. zu erreichen und schließlich nach 70 Stdn. ganz aufzuhören. In 4 Stdn. wurden aus 153 ccm Zuckerlösung 100 ccm Gas entwickelt. Das in den ersten 4 Stdn. der Bestrahlung aufgefangene Gas hatte folgende Zusammensetzung (Mittel aus 6 Versuchen):

CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	Gasrest
5.25	1.2	72.5	3.6	1.2	15.9 %

Wurde mit dem Auffangen des Gases erst nach 6-stdg. Bestrahlung der Lösung begonnen, so zeigte es praktisch die gleiche Zusammensetzung:

CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	Gasrest
5.8	1.1	72.5	3.45	1.1	16.1 %

Gasrest (N) und O entstammen der in der Apparatur vorhandenen bzw. in diese eingesaugten Luft. Um den Einfluß des Luft-Sauerstoffs auszuschalten, wurde vor einigen Versuchen die Luft durch Stickstoff verdrängt. Das Ergebnis war praktisch das gleiche.

b) Andere Spaltprodukte: In 1-molarer, 24 Stdn. bestrahlter Lösung konnten durch Gruppenreaktionen nachgewiesen werden: organische Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole. Diese Stoffe waren durch Vakuum-Destillation von den höhermolekularen nicht flüchtigen Stoffen getrennt worden. Von weiterer Identifizierung der Stoffe wurde Abstand genommen, da von anderer Seite bereits wiederholt nachgewiesen worden sind: Ameisen- und Milchsäure, Formaldehyd und Acetaldehyd, Aceton und Methylalkohol. Die Bildung von Pentosen konnte nicht nachgewiesen werden.

c) Kondensationsprodukte: Solche sind bisher noch nicht nachgewiesen worden. Durch Arbeiten von Bruhns¹⁴⁾ ist neuerdings bekannt geworden, daß bei der Säure-Inversion der Saccharose dextrin-artige Reversionsprodukte entstehen. Darum wurde auch nach solchen gesucht. 24 Stdn. bestrahlte 1-molare Lösung wurde im Vakuum bis auf 75 % Trockenstoff eingedampft, mit Wasser bis auf 15 % verdünnt, mit Preßhefe endvergoren (12 Tage) und durch Filtrieren über Kieselgur von der Hefe befreit. Aus dem Filtrat wurde mit viel Alkohol eine schwarzbraune, klebrige Masse ausgefällt. Sie konnte aus Caramel, Dextrin oder beiden bestehen. Die Masse wurde im Soxhlet-Apparat mit heißem Methylalkohol extrahiert. Caramel ist darin löslich¹⁵⁾, Dextrin nicht. Es blieb ein schmutzig-weißer, dextrin-artiger Körper zurück¹⁶⁾ (0.6 g aus 1 l

¹⁴⁾ Z. Ang. 1922, Nr. 11 u. 12. ¹⁵⁾ Stolle, Z. d. Ver. Zuck.-Ind. 1899, 49, 839.

¹⁶⁾ Infolge der politischen Verhältnisse — Ausweisung des einen, Aufenthaltsverweigerung des anderen von uns — konnte die Untersuchung leider nicht zu Ende geführt werden.

bestrahlter Lösung). Es entstehen also Kondensationsprodukte vom Typ der Caramel- und Dextrinkörper.

6. Ein Versuch mit Krystallzucker.

Ein Stück Zucker — ausgesucht große Krystalle — wurde in 3 cm Entfernung von der Quecksilberdampflampe 4 Stdn. bestrahlt. Durch Wärmestrahlung wurde der Zucker 70° warm. Nach der Bestrahlung war der Zucker an der Oberfläche auf der der Lampe zugekehrten Seite gebräunt: deutliche Caramel-Bildung, die sonst erst über 100° einzutreten pfllegt.

7. Schlußbemerkung.

Vergleicht man die durch Ultraviolett-Bestrahlung entstandenen Stoffe mit denen der trocknen Destillation des Zuckers — nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten I, 690, entstehen hierbei Acrolein, Furfurol, Metaceton, Aldehyd, CO₂, CO, Caramel u. ä. —, so fällt die weitgehende Übereinstimmung beider Zersetzungen auf. Zusammenfassend kann man wohl sagen: Bei lang andauernder Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Zuckerlösungen entstehen im wesentlichen die nämlichen Produkte wie bei der trocknen Destillation des Zuckers. Das Zuckermolekül wird durch das Trommelfeuer der kurzwelligen (quantenhaften!) Strahlung ebenso zertrümmert wie durch hohe Temperaturen.

Reichenbach O.-L., den 26. August 1924.

339. W. Rodionow und W. Matweew: Über die Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf *o*- und *p*-Phenol-sulfonsäuren (I).

[Aus d. Laborat. für Chemie u. chem. Technologie d. pharmazeut. Präparate d. Techn. Hochschule Moskau u. d. Zentrallaborat. d. Anilin-Trustes.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Beim Studium des Nitrierungsprozesses der *p*-Phenol-sulfonsäure haben wir, gleich anderen Forschern¹⁾, die Beobachtung gemacht, daß zur Einleitung der Reaktion die Anwesenheit der salpetrigen Säure unbedingt nötig ist. Nimmt man eine möglichst von Stickoxyden befreite Salpetersäure, so tritt in der ersten Zeit überhaupt keine Nitrierung ein, und die Reaktion fängt nur dann an, wenn die salpetrige Säure irgendwie aus der Salpetersäure entsteht. Man kann die Einleitung der Nitrierungsreaktion auch künstlich stark verlangsamen und sogar ganz zum Stillstand bringen, wenn man zu dem Reaktionsgemisch irgendeinen Körper zugibt, welcher die Bildung der salpetrigen Säure stört oder die entstehende Säure verbraucht.

Setzt man z. B. in 3 Reagensgläser, die mit gleichen Mengen Natrium-*p*-phenol-sulfonat bzw. eines anderen Salzes dieser Säure in wäßriger Lösung versetzt sind, eine und dieselbe Menge 30-proz., von Stickoxyden befreiter Salpetersäure und gibt in das erste Reagensrohr ein Körnchen Natriumnitrit oder ein Stückchen Cu oder dergl. und in das 3. Glas eine geringe Menge eines diazotierbaren Amines, stellt alle 3 Reagensröhren in ein weites, mit Wasser gefülltes Glas und erwärmt dasselbe gelinde, so beobachtet man, daß die Reaktion zuerst im ersten, dann, nach Verlauf einer Zeit, in dem zweiten und endlich, abhängig von der zugesetzten Amin-Menge, im 3. Reagensglas beginnt.

¹⁾ Siehe insbesondere H. Martinsen, Ph. Ch. 50, 385 [1905].