

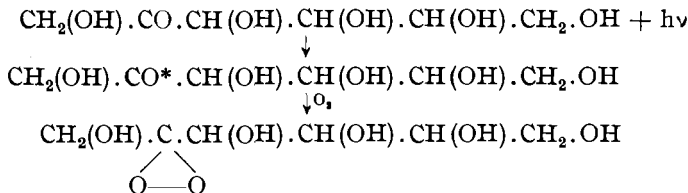
415. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, V. Mitteil.: Oxydation von Fructose mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht. Photochemische Bildung von Perfructose.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]
(Eingegangen am 7. September 1936.)

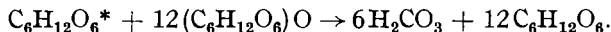
Oxy-¹⁾ sowie Ketokörper²⁾ geben mit molekularem Sauerstoff im Quarzlicht Peroxyde. Angenommen wurde Überführung der Oxy- und Ketogruppe in die Peroxy- bzw. Perketo-Gruppe: —O—OH, $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$.

Untersucht wird in bezug auf die Photoperoxyd-Bildung ein Oxy-keton, Fructose.

Fructose bildet mit O₂ sowohl im langwelligen wie auch im kurzwelligen Ultraviolett Peroxyd. Da bei der Photolyse der Fructose fast ausschließlich die CO-Gruppe in Reaktion tritt³⁾, ist anzunehmen, daß bei der Photo-Oxydation der Fructose Überführung der Ketogruppe in die Perketogruppe stattfindet.



Perfructose ist photochemisch unbeständig, wodurch die Oxydation der Fructose ermöglicht wird. Als Oxydations-Endprodukt wird Kohlensäure angenommen:



Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der 1. Mitteilung⁴⁾.

1) Verhalten der Fructose in bezug auf Peroxyd-Bildung im kurz- und langwelligen Ultraviolett.

Versuch 1: 5 ccm 10-proz. Fructose⁵⁾-Lösung werden im Quarzreagensglas 5 Min. belichtet. Reaktion auf Peroxyd: positiv.

Versuch 2: wie 1, jedoch im gewöhnlichen Reagensglas und 60 Min. belichtet. Reaktion auf Peroxyd: positiv.

2) Verhalten des aus Fructose gebildeten Peroxyds im Ultraviolett.

Versuch: Je 5 ccm 20-proz. Fructose-Lösung werden 10 Min. im Quarzreagensglas belichtet, während 2 Min. Kohlendioxyd durchgeleitet, im CO₂-Strom 2¹/₂, 5, 10 und 15 Min. weiter belichtet, Titansulfat hinzugefügt und die Intensität der Gelbfärbungen mit einer verd. Metanilgelb-Lösung colorimetrisch verglichen.

¹⁾ B. **69**, 1101, 1386, 1796 [1936].

²⁾ s. voranstehende Arbeit.

³⁾ Helv. chim. Acta **19**, 86 [1936].

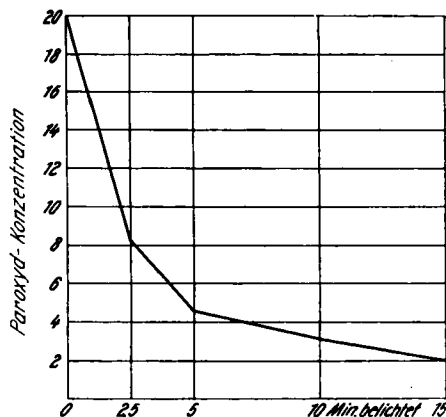
⁴⁾ B. **69**, 1101 [1936].

⁵⁾ Fructose reinst „Kahlbaum“.

Tabelle 1.

Belichtungszeit in Min.	Peroxyd- Konzentrat.
0	20.0
2 ¹ / ₂	8.2
5	4.6
10	3.2
15	2.0

Das aus Fructose gebildete Peroxyd ist im Ultraviolett um so unbeständiger, je höher seine Konzentration ist.

Fig. 1. 20-proz. Fructose-Lösung/H₂O/ Peroxyd, Quarzlicht.

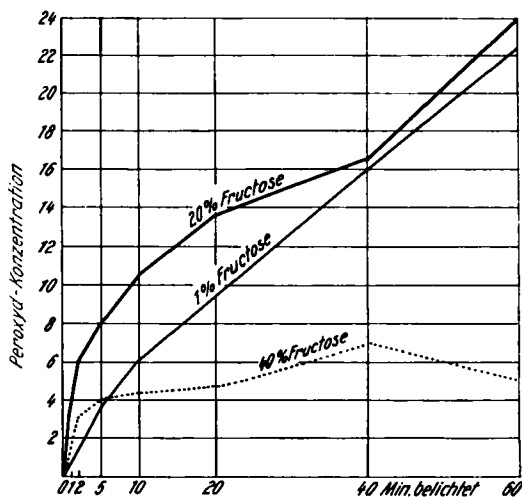
3) Beziehung zwischen der Menge des aus Fructose durch unfiltriertes Quarzlicht gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch: Je 5 ccm 1-, 20- und 40-proz. Fructose-Lösungen werden 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbungen mit einer verd. Metanilgelb-Lösung colorimetrisch verglichen.

Tabelle 2.

Belich- tungs- zeit in Min.	Peroxyd-Konzentration Fructose:		
	1-proz.	20-proz.	40-proz.
1	0.7	3.5	1.7
2	1.35	6.0	3.0
5	3.6	8.0	4.0
10	6.1	10.4	4.4
20	9.4	13.6	4.8
40	16.0	16.5	7.0
60	22.4	24.0	5.0

Mit steigender Fructose-Konzentration nimmt die Geschwindigkeit der Bildung von Peroxyd zu und sinkt — in Analogie mit Glycerin⁶⁾ — nach Erreichen einer

Fig. 2.¹ Fructose/H₂O/O₂, Quarzlicht.

optimalen Konzentration (etwa 20%)⁷⁾.

⁶⁾ B. 69, 1796 [1936].

⁷⁾ Die Verlangsamung der Peroxyd-Bildung aus Fructose-Lösungen hoher Konzentration dürfte, wie bei Glycerin, auf die erhöhte Viscosität dieser Lösungen zurückzuführen sein.

4) Beziehung zwischen der Menge des aus Fructose durch glas-filtriertes Quarzlicht gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Diese Versuchsreihe wird mit 20-proz. Fructose im gewöhnlichen Reagensglas ausgeführt:

Tabelle 3.

Belichtungszeit in Min.	Peroxyd- Konzentrat.
1	0.6
2	1.0
5	2.0
10	4.0
20	6.0
40	8.8
60	12.0

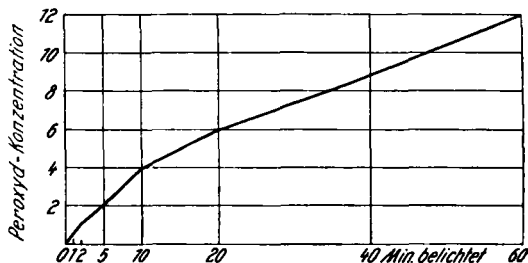


Fig. 3. 20-proz. Fructose-Lösung/H₂O/O₂,
glas-filtriertes Quarzlicht.

Die Peroxyd-Bildung aus 20-proz. Fructose verläuft durch glas-filtriertes Quarzlicht etwa 6-mal langsamer als durch unfiltriertes Quarzlicht.

416. Roland Scholl: Zur Frage der Konstitution des Benzoyl-formoins.

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 10. September 1936.)

In einer mit Hans-Dietrich Wallenstein ausgeführten Arbeit über Dianthracinonyl-(1.1')-glyoxale habe ich für die freien Benzoyl-formoine und ihre leicht verseifbaren Monoalkyläther die furanoide Lactol- bzw. Lactoläther-Formel empfohlen¹⁾. Hr. A. H. Blatt macht mich darauf aufmerksam, daß die Lactoläther-Formel für die genannten Monoalkyläther schon von ihm aufgestellt worden ist²⁾, was mir leider entgangen war, da unsere Arbeit vor Erscheinen des Zentralblatt-Referats über Blatts Untersuchung abgeschlossen wurde.

Zu der unter obigem Titel veröffentlichten Abhandlung von Karrer und Litwan³⁾ sei bemerkt, daß ich die En-diol-Formel der Formoine nicht „für unmöglich“, wie die Autoren schreiben, sondern „nicht für wahrscheinlich“ gehalten habe.

¹⁾ B. **69**, 506, Fußn. 11 [1936].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1103 [1935].

³⁾ Helv. chim. Acta **19**, 829 [1936].