

Es soll noch untersucht werden, um wieviel schneller Fructose in ca. 10-proz. Lösung durch unfiltriertes Quarzlicht unter Gasbildung zersetzt wird, als Fructose in hochkonzentrierter Lösung (ca. 150 g Fructose in 100 cm³ Wasser) durch das glasfiltrierte Quarzlicht.

Belichtet werden eine Fructoselösung der Konzentration 15:10 in einem gewöhnlichen Reagenzglas und eine solche vom Mischungsverhältnis 1:10 in einem gleich grossen Quarzreagenzglas. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie die der vorhergehenden Versuchsreihe.

Fructose_{Quarz} : 1,300 cm³ Gas
Fructose_{Glas} : 0,687 cm³ Gas

Aus dem Quotienten $\frac{1,300}{0,687} = 1,892$ ergibt sich, dass durch Quarzlicht Fructose 1:10 in Quarzgefässen rund 2mal schneller unter Gasentwicklung zersetzt wird als Fructose 15:10 in Glasgefässen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

12. Über Acidität und Gelbfärbung der Fructose bei erhöhter Temperatur im Quarzlicht

von Remy Cantieni.

(24. XII. 35.)

Saure Körper (gegen Methylorange) werden aus Fructose durch unfiltriertes Quarzlicht nur bei erhöhter Temperatur, ca. 80°, gebildet. Als Folge der Acidität der Fructoselösung tritt bei fortgesetzter Bestrahlung Gelbfärbung ein¹⁾.

Es soll untersucht werden, ob die Bildung von Säuren (Methylorange) aus Fructose und die nachherige Gelbfärbung der Fructoselösung auch vom langwelligen Spektralbereich des Quarzlichtes veranlasst werden kann; ferner soll — bei positivem Verlauf der Reaktion — die Verzögerung der Säurebildung und die der Gelbfärbung, bedingt durch das langwellige UV des Quarzlichtes, ermittelt werden.

Je 10 cm³ einer Fructoselösung von der Konzentration 1 : 1 werden in einem Reagenzglas aus gewöhnlichem Glas neben einem gleich grossen aus Quarz in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe 120 V (3,5 A, 65 V) bei ca. 80° (Kühlschlange im oberen Teil der Lösung) belichtet und nach je 5 Minuten 1 Tropfen der Lösungen auf saure Reaktion mit Methylorange geprüft und ferner beobachtet, nach welcher Zeit deutliche Gelbfärbung der Lösung eintritt.

¹⁾ Helv. 15, 128 (1932).

| | saure Reaktion | Gelbfärbung |
|-------|-----------------------------|---------------------|
| Quarz | nach ca. 40 Minuten | nach ca. 8 Stunden |
| Glas | nach ca. 3 Std., 20 Minuten | nach ca. 18 Stunden |

Die Bildung von sauren Körpern (gegen Methylorange) aus Fructose mit nachfolgender Gelbfärbung der Fructoselösung findet also auch durch das langwellige UV des Quarzlichtes bei erhöhter Temperatur mit entsprechender Reaktionsverlangsamung statt.

H. Bierry, V. Henry und *A. Ranc* finden in der UV-belichteten Fructoselösung Formaldehyd¹⁾. Das Entstehen dieses Körpers lässt sich leicht durch Reaktion des bei der Spaltung der Fructose durch UV entstandenen Radikales CH_2OH mit Wasser erklären.

Der Befund von *Henry, Bierry* und *Ranc* wurde nachgeprüft, indem 5 cm³ einer UV-belichteten Fructoselösung²⁾ mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure und hierauf mit 5 cm³ einer alkoholischen schweflig-sauren Fuchsinlösung³⁾ versetzt wurde. Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich allmählich dunkelviolet, wodurch die Anwesenheit von Formaldehyd in der belichteten Fructoselösung festgestellt ist.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass der durch Hydrolyse entstandene Formaldehyd durch erhöhte Temperatur und Wirkung des Lichtes zu Ameisensäure oxydiert wird. Nun wurde untersucht, ob Ameisensäure durch einen Licht- oder durch einen Dunkelprozess die Gelbfärbung der Fructose herbeiführt.

Je 3 cm³ einer 25-proz. Fructoselösung werden mit und ohne Zugabe von 10% Ameisensäure (85%) auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf von 3½ Stunden ist die ameisensäurehaltige Fructoselösung intensiv braungelb und die ameisensäurefreie Fructoselösung hellbraungelb gefärbt. Die kolorimetrische Bestimmung der Farbintensität der beiden Lösungen ergibt, dass die ameisensäurehaltige Fructoselösung 2,75 mal stärker gefärbt ist als die ameisensäurefreie Lösung (13,7:5).

Es ergibt sich: Die Gelbfärbung der Fructose ist eine Dunkelreaktion, die durch Anwesenheit von Säuren beschleunigt wird.

¹⁾ C. r. **151**, 316 (1910); Bioch. Z. **64**, 257 (1914).

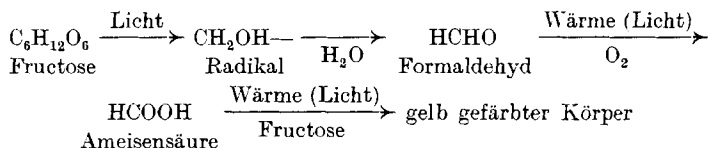
²⁾ 30 cm³ einer 10-proz. Fructoselösung werden in einem offenen Reagenzglas aus Quarz in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe 120 V (63 V. 3,8 A) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung des Reaktionsgefäßes) 2 Stunden belichtet.

³⁾ *A. Ranc*, Bioch. Z. **64**, 263 (1914). Die Bereitung des Reagenzes zum Nachweis des Formaldehydes wurde dahin modifiziert, dass an Stelle der Natriumbisulfidlösung von 36° B eine an NaHSO_3 gesättigte Lösung verwendet und zu der fertigen Mischung noch NaHSO_3 bis zur Sättigung hinzugefügt wurde. Ferner wurde statt 1 cm³ „schweflige Säure D = 1,66“ (hier dürfte ein Druckfehler vorliegen) 1 cm³ konz. H_2SO_4 verwendet.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Fructoselösungen bei Gegenwart von Salzsäure und von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Quarzlicht gelb gefärbt werden¹⁾.

Die Versuchsergebnisse (das der jetzigen und jenes der früheren Arbeit) sind dahin zu interpretieren, dass die Gelbfärbung der Fructose durch einen durch Säuren beschleunigten Dunkelprozess veranlasst wird, wobei die Wärme auf direktem oder indirektem Weg — Transformierung der Lichtenergie in Wärmeenergie²⁾ — zugeführt wird.

Es folgt noch das Schema der Säurebildung und der Gelbfärbung der durch Quarzlicht bestrahlten Fructoselösung:



Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

13. Acetessigsäure-O-phosphorsäure-ester

(Vorläufige Mitteilung)

von P. Karrer und H. Bendas.

(28. XII. 35.)

Über das Schicksal der Acetessigsäure im lebenden Organismus ist noch sehr wenig bekannt³⁾. In der Absicht, den Abbau im lebenden und überlebenden Organ zu verfolgen, haben wir den Acetessigsäure-O-phosphorsäure-ester synthetisch hergestellt.

Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Natrium-acetessigsäure-äthylester unter schonenden Bedingungen wurde Acetessigester-O-phosphorsäure-ester (I) dargestellt, den wir als Bariumsalz isolierten. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

¹⁾ Helv. 15, 132 (1932).

²⁾ Dass ein Energieüberschuss im System Fructose/Quarzlicht vorhanden ist, geht aus folgender Überlegung hervor. Die Fructosemolekeln werden sowohl durch kleine Lichtquanten (langwelliges UV) wie auch durch grosse Lichtquanten (kurzwelliges UV) im Sinn einer CO- resp. CO₂-Bildung gespalten. Da schon die relativ kleine Energie des langwelligen Lichtes zur Zertrümmerung der Fructosemolekeln ausreicht, wird der Energieüberschuss des absorbierten kurzwelligen Lichtes in Form von Wärmeenergie abgegeben werden. Diese thermische Energie wird dann von anderen Molekeln aufgenommen, wodurch die Möglichkeit von Dunkelreaktionen gegeben ist.

³⁾ Literaturangaben findet man in einer soeben erschienenen Abhandlung von R. Stöhr, Z. physiol. Ch. 237, 165 (1935).