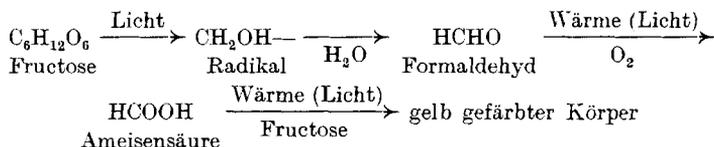


Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Fructoselösungen bei Gegenwart von Salzsäure und von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Quarzlicht gelb gefärbt werden<sup>1)</sup>.

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 Wärmeenergie<sup>2)</sup> — 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 bekannt<sup>3)</sup>. In der Absicht, den Abbau im lebenden und überlebenden Organ zu verfolgen, haben wir den Acetessigsäure-O-phosphorsäure-ester synthetisch hergestellt.

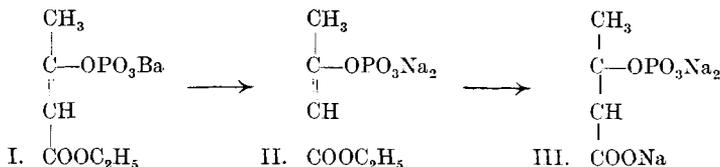
Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Natrium-acetessigsäure-äthylester unter schonenden Bedingungen wurde Acetessigester-O-phosphorsäure-ester (I) dargestellt, den wir als Bariumsalz isolierten. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

<sup>1)</sup> Helv. 15, 132 (1932).

<sup>2)</sup> 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. CO<sub>2</sub>-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.

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

Daraus lässt sich das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz (II) durch Umsatz mit Soda, Natriumsulfat oder Natriumoxalat darstellen und aus letzterem wird durch Verseifung mit der berechneten Menge Natronlauge das Trinatriumsalz des Acetessigsäure-O-phosphorsäure-esters (III) (nicht ganz rein) erhalten.



Die Verbindung III zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Säure unter Bildung von Acetessigsäure bzw. Aceton. Nierenphosphatase spaltet aus ihr leicht die Phosphorsäuregruppe ab ( $p_H = 9$ ).

Die Untersuchung des Acetessigsäure-O-phosphorsäure-esters wird nach verschiedenen Richtungen fortgeführt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

#### 14. Sexualhormone XI<sup>1</sup>).

##### Partielle Verseifung von Di-estern des Androstan-3-cis, 17-trans-diols sowie dessen partielle Veresterung. Beiträge zur Spezifität der Sexualhormonwirkung

von L. Ruzicka und M. W. Goldberg.

(30. XII. 35.)

Die Bereitung von Mono-estern der Androstan-diole (I trans bzw. II cis<sup>2</sup>) war von Interesse, einmal um solche Verbindungen physiologisch prüfen zu können<sup>3</sup>), und dann waren sie als Ausgangsstoffe für die Herstellung neuer Androstan-derivate erwünscht.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, dass bei der partiellen Verseifung des Di-acetats vom trans- $\Delta^{5,6}$ -Androsten-3,17-diol in allerdings schlechter Ausbeute das 17-Mono-acetat gebildet wird<sup>4</sup>). Es war daher überraschend, dass bei der partiellen Verseifung des Di-acetats vom cis-Androstan-3,17-diol<sup>5</sup>) (II) das 3-Acetat gebildet wurde. Dieses Mono-acetat war nach der Mischprobe identisch mit dem schon früher<sup>5</sup>) bei der katalytischen Hydrierung von Andro-

<sup>1</sup>) X. Mitt. Helv. **18**, 1487 (1935).

<sup>2</sup>) Die Verwendung von „trans“ oder „cis“ allein, bei diesen und einigen folgenden Verbindungen, bezieht sich immer auf die vermutliche räumliche Stellung des 3-Hydroxyls.

<sup>3</sup>) Vgl. z. B. Helv. **18**, 210 (1935).

<sup>4</sup>) Helv. **18**, 1264, 1478 (1935).

<sup>5</sup>) Helv. **18**, 217—218 (1935).