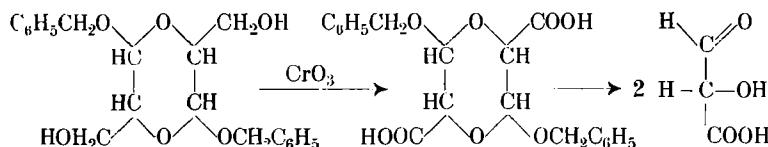


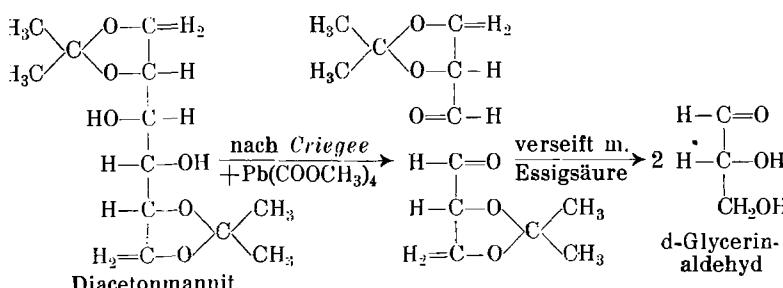
die durch Hydrieren mit Wasserstoff und Palladium aufgehoben werden kann (Toluolabspaltung), also unter Bedingungen, bei denen die Esterbindung erhalten bleibt. So gelang z. B. die Darstellung von Glykolykglykolsäure, von Mono- und von Triglykolykglycerin. Die letztergenannte Verbindung ist ein „wasserlösliches Fett“ und wird wahrscheinlich durch Lipasen gespalten. Weiterhin gelang die Darstellung von Pentaglykolyglucose, einer tanninartig gebauten Verbindung von scheinlichem Geschmack. Es wird die von E. Fischer erstmals mitgeteilte Theorie diskutiert, ob die Säureabnahme beim Nachreifen von Früchten, z. B. Äpfeln, vielleicht auf einer Bindung der Oxsäuren (Apfelsäure, Citronensäure) an Zucker beruht.

Mit Hilfe der Benzylsperrung gelang die Darstellung der Tartronaldehydsäure nach folgendem Schema:



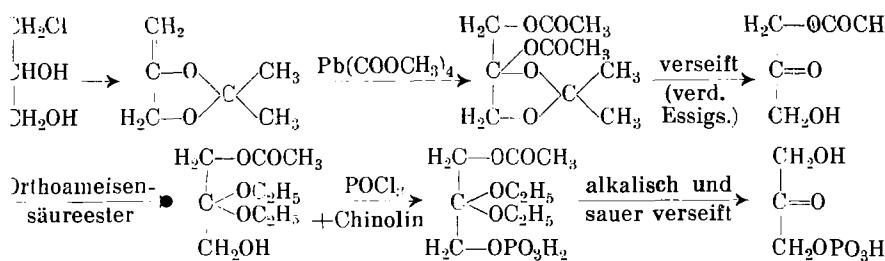
Die Säure reduziert sehr stark und ähnelt darin der Ascorbinsäure (Vitamin C). Jod in saurer Lösung wird jedoch von Tartronaldehydsäure nicht reduziert.

Die Darstellung von Triosephosphorsäuren, deren Konstitution durch den Gang der Synthese sichergestellt ist, ist für die Identifizierung biologisch auftretender Triosephosphorsäuren von Bedeutung. Da die üblichen Heferassen nur die d-Komponenten der Zucker vergären, wurde die früher dargestellte rac.-Glycerinaldehydphosphorsäure (Glycaldph.) nur zu 50% vergoren. Es war daher erwünscht, reine d-Glycaldph. darzustellen. Auf folgendem Wege wurde, allerdings nicht kristallisiert, d-Glycerinaldehyd erhalten:



Der ölige d-Glycerinaldehyd ließ sich bisher nicht in ein kristallisiertes Benzylcycloacetal verwandeln und daher auch nicht nach der beim rac.-Glycerinaldehyd bewährten Methode phosphorylieren. Da Kießling kürzlich die von ihm beim Dioxyacetone angewandte einfache Phosphoryierungsmethode (direkt mit POCl3 in Chinolin) auch beim rac.-Glycerinaldehyd gelang, soll diese mit d-Glycerinaldehyd versucht werden.

Eine Synthese reiner Dioxyacetomonophosphorsäure (Dioxph.) wurde auf folgendem Wege erreicht:



Bei den Arbeiten über Tartronaldehydsäure, d-Glycerinaldehyd und Dioxph. erfreute Vortr. sich der Mitarbeit von E. Baer.

An der Aussprache beteiligten sich Kuhn, Freudenberg, Lohmann und Vortr. Es wird mitgeteilt, daß Tartronaldehydsäure in der freien Aldehydform vorliegt, da fuchsinschweflige Säure gerötet wird. Versuche, in den nachgereiften Äpfeln durch Säurehydrolyse oder Lipase- oder Tannasespaltung die möglicherweise entstandenen Zuckerester zu sprengen, sind noch nicht gemacht worden. —

O. Meyerhof und K. Lohmann: „Über das enzymatische Gleichgewicht zwischen Hexosediphosphorsäure und Triosephosphorsäure.“ (Vorgr. von Meyerhof.)

Im Verlaufe der Gärung tritt intermediär Triosephosphorsäureester auf, der als Dioxph. erkannt worden ist¹⁾. In Gegenwart von Muskelextrakt stellt sich in wässriger Lösung sehr schnell (Größenordnung 1 min) das Gleichgewicht zwischen Hexosediphosphorsäure (Hexph.) und Dioxph. ein. Das Gleichgewicht gehorcht genau dem Massenwirkungsgesetz: K (Gleichgewichtskonstante) = $\frac{c^2_{\text{Dioxph}}}{c_{\text{Hexph}}}$. Durch Bisulfit läßt sich die

Dioxph. abfangen, es wird dann die gesamte Hexph. gespalten. Das Gleichgewicht stellt sich bei den zwischen +70° und -7° gemessenen Temperaturen ein, und zwar zeigt K einen ausgeprägten Gang mit der Temperatur, K steigt mit steigender Temperatur. Das Gleichgewicht stellt sich z. B. bei 20° und bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ Mol gebundenes Phosphat auf 30% Dioxph. und 70% Hexph. ein, unabhängig davon, ob man sich von höherer oder tieferer Temperatur diesem Punkte genähert hat. Methodisch einfach ist die Fixierung des Gleichgewichtszustandes nämlich durch Inaktivierung des Muskelferments durch Zugabe von wenig Trichloressigsäure. — Die Änderung von K mit T zeigt an, daß die Spaltung der Hexph. mit negativer Wärmetönung verläuft. Aus der van 't Hoff'schen

Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ berechnet sich die Wärmetönung zu -63 cal. pro Mol Hexose. Calorimetrische Messungen führen indessen zu den Werten -33 cal. bei der Spaltung und +31 cal. bei der Synthese. Versuchsfehler können die Abweichungen von dem berechneten Wert nicht erklären. Vortr. stellt die Hypothese auf, daß Unterschiede in den Lösungswärmen die Differenz ausmachen. Aus den von Neuberg für Glucose und Dioxyacetone gemessenen Verbrennungswärmen (Differenz: 68 cal) und Lösungswärmen (Differenz: 30 cal) ergibt sich für die Differenz der Verbrennungswärmen der gelösten Verbindungen der Wert von -38 cal, der zu den oben genannten calorimetrisch gemessenen Werten stimmen würde. Es ist zwar nicht sicher, aber wohl möglich, daß trotzdem für die Anwendung der van 't Hoff'schen Isochoren-Gleichung die Differenz der Verbrennungswärmen der festen Stoffe zugrunde gelegt werden muß. Möglich ist aber auch, daß eine Reaktion nach Art einer Dimerisierung der Dioxph. den Unterschied bewirkt.

Vortr. weist noch darauf hin, daß die Frage der direkten Spaltung von Hexosemonophosphorsäure nicht entschieden werden konnte. Dioxph. entsteht aber jedenfalls nicht. Nicht erklärt nach dem Ablauf der Teilreaktionen ist ferner die Ansammlung von Hexph. beim Anlaufen der Gärung.

In der Aussprache weist Kuhn darauf hin, daß in der Berechnung der Lösungswärmen die phosphorsäurefreien Verbindungen eingesetzt sind. Wenn auch bei Carbonsäureestern die Veresterungswärme im allgemeinen sehr gering ist, so ist dies für Phosphorsäureester nicht erwiesen. Auf die Frage von Wagner-Jauregg nach der Gärgeschwindigkeit der verschiedenen Phosphorsäureester antwortet Vortr., daß Dioxph. ebenso schnell wie Hexph., also langsamer als Hexosemonophosphorsäure und Glucose vergärts.

Colloquium im Physikalischen Institut der Universität Berlin.

Berlin, 30. Mai 1934.

W. Grotrian: „Das Spektrum der Sonnenkorona.“

An einer novaähnlichen Veränderlichen (R 5 Ophiuchi) sind bei einem Helligkeitsanstieg zum erstenmal die charakteristischen Koronalinien außerhalb der Sonnenkorona beobachtet worden.

In der Korona erfolgt nicht nur an freien Elektronen eine Streuung des Sonnenlichtes, sondern auch an kosmischem Staub, was das Auftreten der Fraunhofer'schen Linien im Korona-Spektrum zu erklären vermag. Es handelt sich dabei vielleicht um den innersten Teil der großen, die näheren Planetenbahnen übergreifenden Staubwolke, die das Zodiakallicht verursacht.

¹⁾ Vgl. z. B. diese Ztschr. 47, 153 [1934].