

Chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen. IV Mitteilung

Autor(en): **Streuli, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **48 (1957)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983779>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen

IV. Mitteilung *)

Von *H. Streuli*, Zürich

Bildung von Gasen

Nach Bestrahlen beobachten wir an der Grenzfläche Schale-Zuckerlösung feine Gasbläschen; desto mehr, je höher die Strahlendosis war. Solche Gasbildung wurde schon von *Phillips* ⁷⁾ quantitativ beschrieben.

Gasentwicklung tritt auch ein, wenn Zucker in festem Zustand bestrahlt und nachträglich in Wasser gelöst werden (vgl. V. Mitteilung). Besonderes Interesse gewinnt die Analogie durch den vermutlich unterschiedlichen Wirkungsmechanismus der Strahlen. (Vgl. was in der V. Mitteilung über die Entstehung von Promelanoidinen gesagt. – Gegen eine indirekte Wirkung der Kathodenstrahlen auf gelöste Zucker spricht allerdings das zunehmende Bräunungsvermögen der bestrahlten Lösung mit steigender Zuckerkonzentration bei konstanter Strahlendosis ^{9b)}).

Bildung von Säuren

Bestrahlte Zuckerlösungen reagieren sauer: pH 3,5 bei Bestrahlung einer 5 %igen Lactoselösung mit $2 \cdot 10^6$ rep.

Versuch

Bestimmung des Säuregehaltes durch Titration mit 0,1 n NaOH auf Phenolphthalein.

Ergebnis

Siehe Tabelle 1. Grössenordnung: rund 10 Milliäquivalente/Mol Zucker (= 1,3 $\mu\text{äq/g}$ Lösung) bei $2 \cdot 10^6$ rep.

*) I.-III. Mitteilung: diese Mitt. 47, 221, 232, 236 (1956)

Tabelle 1

Säuregehalt bestrahlter Zuckerlösung als Funktion der Strahlendosis

Zucker	Strahlendosis	Vorlage Zuckerlösg.	Verbrauch 0,109n NaOH	Nettoverbrauch 0,109n NaOH	Milliäquivalente Säure	
					pro Mol Zucker	pro Liter Lösg.
	10 ⁶ rep	ml	ml	ml		
Lactose 0,14 mol/l	0	50	0,07	—	—	—
	0,1		0,14	0,03	1,1	0,15
	0,2		0,16	0,09	1,4	0,20
	0,4		0,21	0,14	2,1	0,30
	0,8		0,29	0,22	3,4	0,48
	1,6		0,53	0,46	7,1	1,00
	3,2		1,1	1,0	15,7	2,20
Saccharose 0,14 mol/l	0	33,3	0,03	—	—	—
	4		0,72	0,68	16,2	2,24

Nettoverbrauch NaOH: Differenz des Alkaliverbrauchs vor (Dosis 0) und nach Bestrahlung.

Bildung von «Aldosen»

Ausgehend von einer ersten primitiven Arbeitshypothese, dass die Bräunung bestrahlter Zucker mit Aminosäuren Resultat einer Reaktion zwischen Aldosen und Aminogruppen ist, bestimmten wir in bestrahlter Zuckerlösung die «Aldosen» mit Jod in alkalischer Lösung nach *Auerbach-Bodländer-Borries* (vgl. *Streuli* ⁸⁾).

Die Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung ist weder spezifisch für Aldozucker – auch leicht enolisierbare Ketosen sprechen an – noch verläuft sie notwendig quantitativ – β -Zucker und Aldosen mit *cis*-ständigen Hydroxylen an C-2 und C-3 reagieren schwerer.

Versuch

Bestimmung der Aldosen nach *Auerbach-Bodländer-Borries*. – Ein gegebenes Volumen Zuckerlösung wird zu 100 ml Soda/Bikarbonat-Puffer gegeben, ein abgemessenes Quantum 0,1 n Jodlösung zugefügt, nötigenfalls mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 130 ml ergänzt. Nach 2 Stunden Stehen im Dunkel bei 20° C Zugabe von 14 ml 25 %iger Schwefelsäure; Rücktitration mit 0,1 n Thiosulfat. – Blindwerte.

Der Jodüberschuss muss um 10 ml 0,1 n Jodlösung betragen; ist er zu klein, verläuft die Oxydation nicht vollständig.

Ergebnis

Siehe Tabelle 2.

Mit steigender Strahlendosis steigt das Reduktionsvermögen gegenüber Jod in alkalischer Lösung. Saccharose und Fructose sind empfindlicher gegen Bestrahlung als Lactose und Glucose. Angriffspunkt der Veränderungen im Saccharosemolekül ist vermutlich der Fructoserest.

Erstaunlich gross scheint vorerst der Prozentsatz der Veränderungen: 4 bzw. 8 % für Lactose bzw. Saccharose bei einer Strahlendosis von $2 \cdot 10^6$ rep, doch führt die Berechnung in Prozent des gelösten Stoffes irre; in verdünnter wässriger Lösung ist die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf die Zuckermoleküle vorwiegend indirekter Natur. Die Ausbeute der radiochemischen Reaktion wird daher besser pro Gramm Lösung berechnet: rund 6 bzw. 11 $\mu\text{mol/g}$ Lösung $\cdot 2 \cdot 10^6$ rep. Auch diese Ausbeute ist höher als theoretisch zu erwarten³⁾. Eine Erklärung steht aus.

Beim Aufbewahren der bestrahlten Lösung sinkt der Aldosengehalt^{9c)}.

Tabelle 2

Aldosengehalt bestrahlter Zuckerlösungen als Funktion der Strahlendosis

Zucker	Strahlendosis	Vorlage Zuckerlösg.	Vorlage 0,1n Jod	Verbrauch 0,1n Jod	Millimol Aldose		
					pro Mol Zucker	pro Liter Lösg.	
Saccharose 0,14 mol/l	10^6 rep	ml	ml	ml			
	0	10	10	0,17	—	—	
	0,4			0,76	21,3	2,9	
	0,8			1,33	42,0	5,8	
	1,6			2,06	68,4	9,4	
	3,2			3,44	118,4	16,4	
Fructose 0,14 mol/l	6,4			4,66	162,6	22,4	
	0	10	10	0,24	—	—	
	1,6			1,86	56,5	7,8	
	Lactose 0,14 mol/l	0	5	25	13,63	—	—
		0,2			13,68	3,6	0,5
		0,4			13,75	8,7	1,2
0,8				13,84	15,2	2,1	
1,6				14,07	31,8	4,4	
3,2				14,50	63,0	8,7	
Glucose 0,14 mol/l	6,4			15,21	144,5	15,8	
	0	5	25	13,61	—	—	
	1,6			13,79	13,0	1,8	

Aldosengehalt berechnet aus der Differenz des Jodverbrauchs vor (Dosis 0) und nach Bestrahlung.

„Aldosen“ vor Bestrahlung: Saccharose 6,2 mmol / mol Saccharose
 Fructose 8,2 mmol / mol Fructose
 Lactose 986,2 mmol / mol Lactose
 Glucose 993,3 mmol / mol Glucose

Die Aldosengehalte unbestrahlter Saccharose und Glucose sind natürlich Artefakte; es ist ja bekannt, dass schon die reinen Zucker schwach reduzierende Wirkung entfalten. — Die Aldosengehalte unbestrahlter Lactose und Glucose entsprechen den Einwaagen.

Bildung von Reduktonen

Waren die Zucker mit höhern Dosen bestrahlt, färbt sich die Lösung auf Zusatz des Soda/bikarbonat-Puffers (pH~10) sofort gelb, was an Erscheinungen

Tabelle 3
 Reduktongehalt bestrahlter Zuckerlösungen als Funktion der Strahlendosis

Zucker	Strahlendosis	Vorlage			Verbrauch Ascorbinsäure	Mittlerer Blindwert / Ascorbinsäure	Nettoverbrauch Ascorbinsäure	Mikromol Reduktor	
		Puffer	TR	Zuckerlösg.				pro Mol Zucker	pro Liter Lösg.
Saccharose 0,14 mol/l	10 ⁶ rep	ml	ml 0,001 m	ml	ml 0,002 m	ml 0,002 m	ml 0,002 m		
	0	5	5	40	2,79	2,8	—		
	0		10		5,39	5,3	—		
	0,4	5	5	40	1,00	2,8	1,8	650	90
	0,8		5		0	2,8	>3	>1100	>150
	1,6		15		0,97	7,8	6,8	2450	340
	3,2		20		0,88	10,3	9,4	3400	470
Lactose 0,14 mol/l	0	5	5	40	2,79	2,8	—		
	0		10		5,68	5,3	—		
	0		15		7,73	7,8	—		
	0,4	5	5	40	1,73	2,8	1,1	400	55
	0,8		5		1,20	2,8	1,6	580	80
	1,6		10		2,25	5,3	3,0	1080	150
	3,2		15		3,23	7,8	4,6	1670	230
Glucose 0,14 mol/l	0	5	5	40	2,81	2,8	—		
	0		10		5,09	5,3	—		
	0,4	5	5	40	1,76	2,8	1,0	360	50
	0,8		5		0,85	2,8	2,0	725	100
	1,6		10		1,20	5,3	4,1	185	205
	3,2		15		1,87	7,8	5,9	2135	295

Nettoverbrauch Ascorbinsäure: Differenz des Verbrauchs (Dosis 0 = Blindwert) und nach Bestrahlung. Die Uebereinstimmung der Blindwerte war unbefriedigend; es musste deshalb ein mittlerer Blindwert berechnet und zugrundegelegt werden.

beim alkalischen Zuckerabbau erinnert und veranlasst, auf Reduktone zu prüfen; dies einerseits mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol (Tillmans' Reagens, «TR»), andererseits mit Jod in saurer Lösung (wenig scharfer und etwas schleppender Umschlag, deshalb nach unbefriedigenden Vorversuchen nicht weiter verfolgt).

Versuch

Bestimmung des Reduktionsvermögens bestrahlter Zuckerlösungen gegenüber 2,6-Dichlorphenol-indophenol in saurem Milieu. – Sofort nach Bestrahlung wird die Zuckerlösung in einen Erlenmeyer gegossen, worin 5 ml Pufferlösung (pH 2,2; Clark-Lubs) und ein abgemessenes Volumen 0,001 m TR vorgelegt sind. Rücktitration des überschüssigen Reagens nach genau 5 Minuten mit 0,002 m Ascorbinsäure.

Ergebnis

Siehe Tabelle 3. Steigende Strahlendosis erzeugt steigende Mengen TK-positiver Substanzen, d.h. – nach Untersuchungen von *Petuely* und *Künssberg U.*⁶⁾ – α -Carbonyl-(α)-Endiole. Grössenordnung: 1,2 Millimol Redukton pro Mol Lactose (= 0,17 μ mol/g Lösung) bei $2 \cdot 10^6$ rep. Auch hier ist für Saccharose die Ausbeute an Umwandlungsprodukten höher als für Lactose und Glucose.

Tabelle 3

Reduktone sind aber nicht schuld an der Bräunung: nach Oxydation der Reduktone mit Jod in saurer Lösung tritt auf Zusatz von Aminosäure wiederum ebensostarke Bräunung auf wie vor Behandlung.

Bestrahlte Zuckerlösung (sauer!) wird tropfenweise mit 0,1 n Jod versetzt, bis die Jodfarbe für 1 Minute bestehen bleibt. Entfärbung durch eine Spur Thiosulfat. Zusatz eines gleichen Volumens gepufferter Glykokoll-Lösung.

Zuckerlösung	Optische Dichte bei 490 m μ nach 1 Tag	
	Lagerung bei 30° C	Lagerung bei 55° C
unbehandelt	0,093	0,201
mit Jod oxydiert	0,093	0,209

Es wäre immerhin denkbar, dass auch in der Mischung mit unbehandelter Zuckerlösung die Reduktone durch den Luftsauerstoff zur Dehydro-Form oxydiert werden und dergestalt an der Strahlenbräunung beteiligt sind, wie dies bei der Hitzebräunung in gewissen Fällen (vgl. *Hodge*⁵⁾) nachgewiesen worden ist.

Veränderung des Spektrums

Gegen die Anwesenheit wesentlicher Mengen Dehydro-reduktone in der bestrahlten Lösung spricht deren Spektrum, wo für eine *v*-Tricarbonylverbindung das Absorptionsmaximum u. E. bei höhern Wellenlängen liegen müsste: Fig. 1 bis 3.

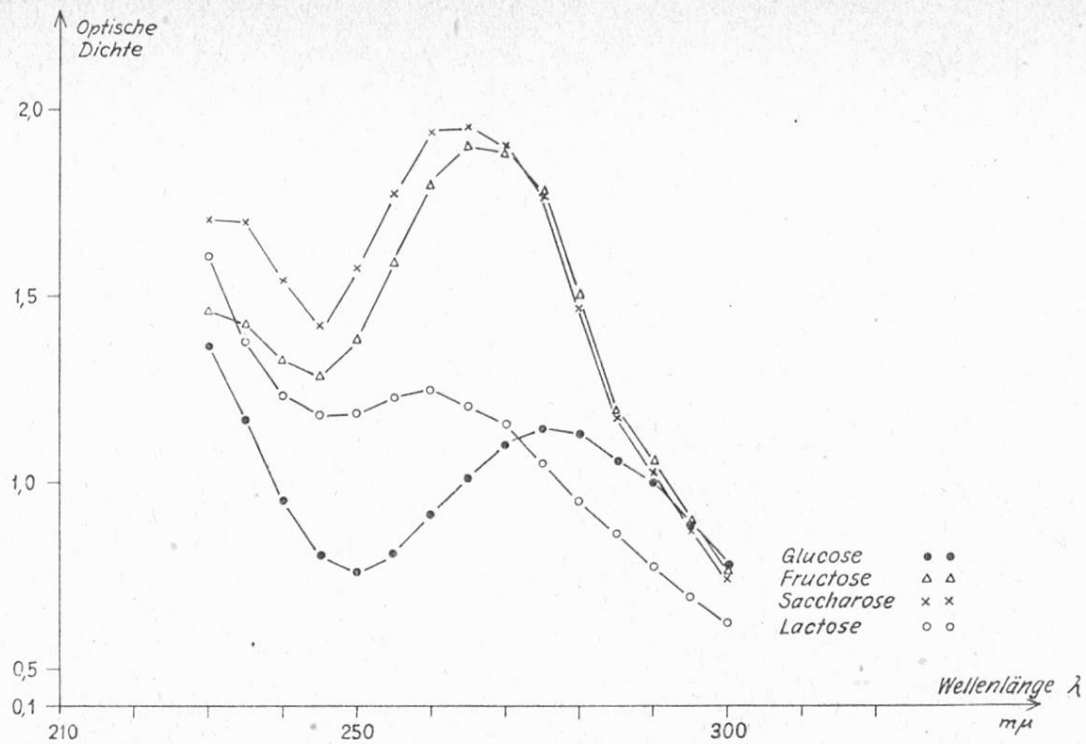


Fig. 1
 UV-Spektren bestrahlter Zuckerlösungen
 0,138 mol/l; $1,0 \cdot 10^6$ rep

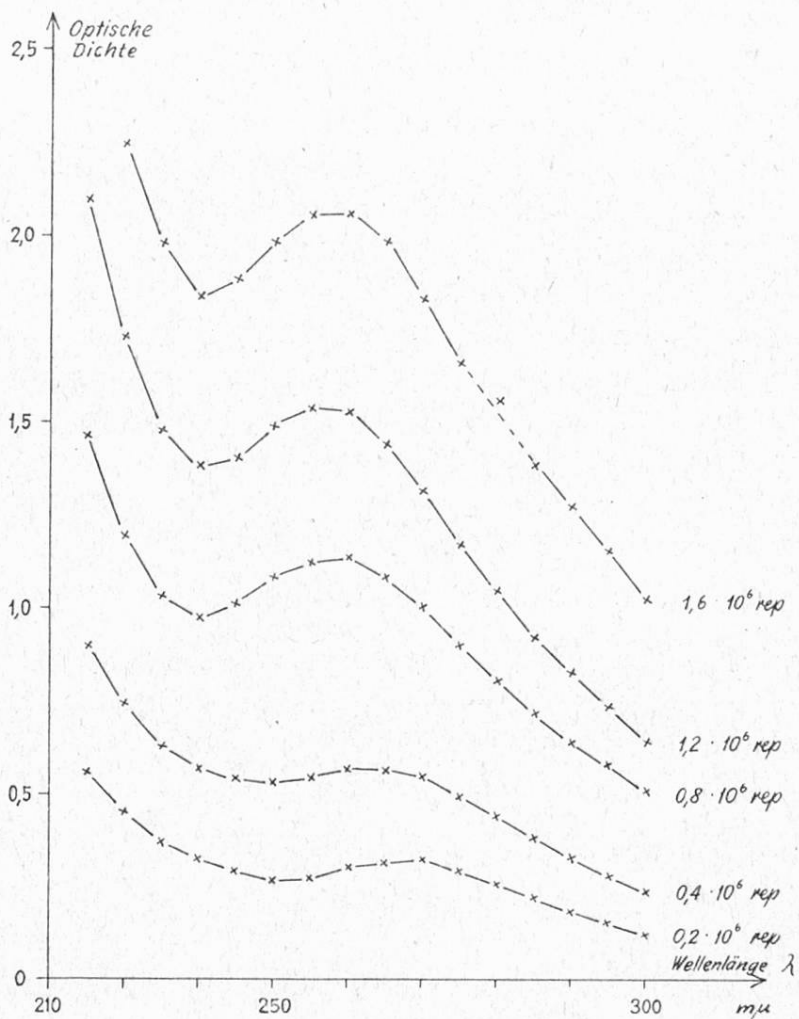


Fig. 2
 UV-Spektrum bestrahlter Lactoselösung als Funktion der Strahlendosis
 0,138 mol/l

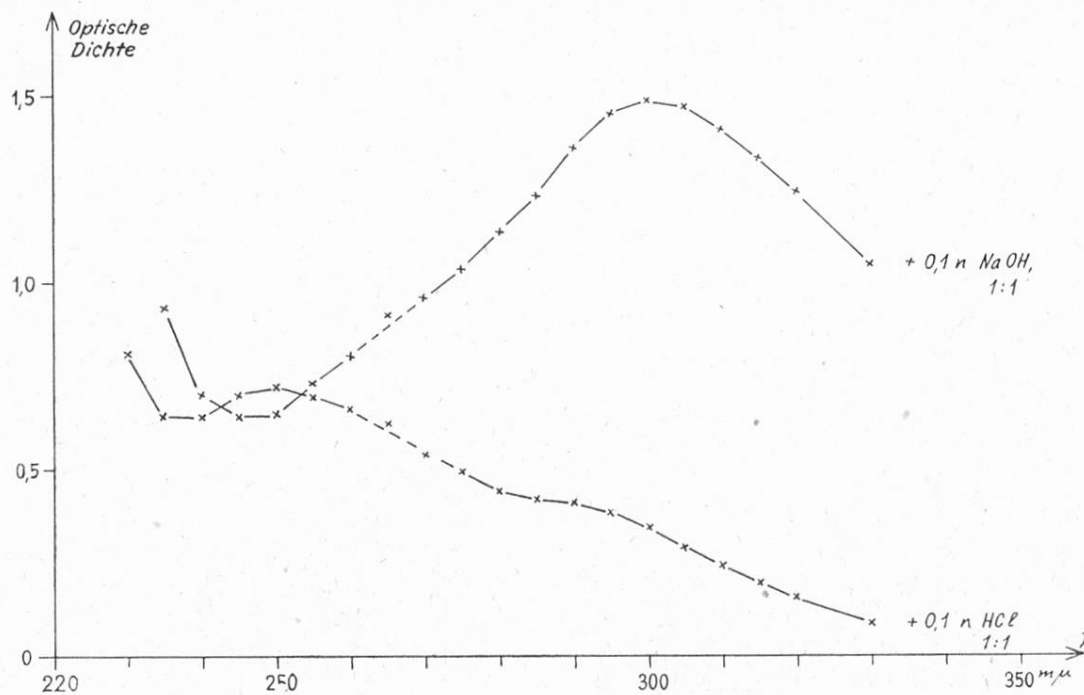


Fig. 3
UV-Spektren bestrahlter Lactoselösung bei unterschiedlichem pH
0,138 mol/l

Zu Figur 1

Die Unterschiede der Spektren von Glucose, Lactose und Saccharose-Fructose lassen auf unterschiedliche Reaktionsprodukte schliessen. Fructose und Saccharose dagegen besitzen sehr ähnliche Spektren, was unsern oben geäusserten Verdacht erhärtet, Angriffspunkt der Veränderungen im Saccharosemolekül sei der Fructoserest. Angesichts der verschiedenen Fluoreszenzspektren gebräunter bestrahlter Fructose und Saccharose^{9a)} wollen wir eine Identität der Reaktionsprodukte daraus nicht ableiten. Wohl dürften die für die Spektren verantwortlichen Produkte das gleiche chromophore System, vermutlich aber verschiedenen Molekülbau besitzen (man vermerke die verschiedenen Farben bestrahlter fester Saccharose und fester Fructose¹⁰⁾).

Zu Figur 2

Man beachte die Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Strahlendosis, was u. E. eine geringfügige Änderung im Verhältnis der verschiedenen Umwandlungsprodukte bedeutet. Es überrascht, dass die Verschiebung hypsochrom ist. Einfluss steigenden Säuregehaltes?

Die optische Dichte am Absorptionsmaximum ist eine lineare Funktion der Strahlendosis.

Zu Figur 3

Das Spektrum alkalinisierter bestrahlter Lactoselösung stimmt nicht überein mit der Absorptionskurve, die bei Behandlung von Lactose mit stärkerem Alkali

erhalten wird²⁾). Oben erwähnte Aehnlichkeit zwischen alkalisch gemachter bestrahlter Lactoselösung und Lactose in alkalischer Lösung nach Erhitzen ist also nur äusserlich.

Die Absorptionsverschiebung beim Alkalinisieren könnte auf einem Tautomerie-Effekt beruhen. (Leider wurde nicht geprüft, ob Ansäuern der alkalischen Lösung wiederum zum ursprünglichen Spektrum führt.) Während aber z. B. Ascorbinsäure, Triose-reduktion, 2-Ketogluconsäure in saurer wie in alkalischer Lösung etwa gleiche optische Dichte am Absorptionsmaximum besitzen, absorbiert unsere «Substanz» beim Maximum in Alkali rund doppelt so stark wie in Säure. Die einzige uns bekannte Verbindung, die sich ebenso verhält, ist das 4-Desoxy-5-ketomanno-Zuckersäurelacton (3 : 6) (*Haworth et al.*⁴⁾), dessen Absorptionsmaximum in Säure bei 229 m μ , in Lauge bei 263 m μ liegt. – Welch andere Verbindungen sind denkbar, welche ähnliches Verhalten zeigten? Vermutlich andere α -Keto- β -desoxy-carboxyl- oder -carbonyl-Verbindungen. Der Schritt von unsern Zuckern zu z. B. einem 3-Desoxy-osen dünkt uns allerdings unwahrscheinlich.

Eine andere Erklärung für die verstärkte Absorption im alkalischen Bereich böte die Hypothese, dass anwesende Endiole durch den Luftsauerstoff oxydiert werden (was in alkalischer Lösung besonders leicht geschieht). Aber wiederum will uns scheinen, dass dann das Absorptionsmaximum bei höhern Wellenlängen liegen sollte.

Das Spektrum alkalisierter bestrahlter Lactoselösung ist recht gut reproduzierbar, schlecht dagegen das Spektrum der angesäuerten Lösung. Bei Wiederholung des Versuchs erhielten wir nach Ansäuern statt des wenig ausgeprägten Maximums bei 250 m μ das einmal eine horizontale Wendetangente bei annähernd gleicher Wellenlänge, ein andermal gar eine stetig fallende Kurve. Vertrauen in die Realität des beschriebenen Maximums gibt uns die Tatsache, dass auch das (sehr befriedigend reproduzierbare) Spektrum unbehandelter bestrahlter Lactoselösung ein solches Maximum bei Wellenlängen um 255-260 m μ aufweist (vgl. Fig. 1 und 2).

Versuche zur Trennung der Umwandlungsprodukte

Die für die Strahlenbräunung verantwortlichen reaktiven Stoffe lassen sich durch starkbasische Anionen-Austauscher in der OH'-Form gänzlich, nicht aber durch solche in der HCO₃'- und HSO₃'-Form entfernen. (Versuche mit Amberlite IRA 400.) Wie der dunkelbraune Ring auf dem Austauscher (OH'-Form) zu erkennen gibt, ist die Adsorption mit chemischer Veränderung verbunden. Eluierversuche blieben erfolglos.

Papierchromatogramme mit sehr hohen Dosen (10⁷ rep) bestrahlter Saccharose-, Fructose- und Lactoselösungen liessen neue, sauber getrennte Flecken erkennen: Tabelle 4.

Tabelle 4

Papierchromatogramme elektronenbestrahlter Zuckerlösungen; 10^7 rep

Lactose	
Fliessmittel:	n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5; 20° C
Flecken mit Anilinphthalat:	RF = 0,08 (unveränderte Lactose) 0,20 (neu) 0,35 (neu)
Saccharose	
Fliessmittel:	Essigester/Pyridin/Wasser = 2 : 1 : 2
Flecken mit Anilinphthalat:	RF = 0,16 (unveränderte Saccharose) 0,36 (neu)
Fructose	
Fliessmittel:	n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5
Flecken mit Anilinphthalat:	RF = 0,23 (unveränderte Fructose) 0,41 (neu) 0,56 (neu)

Als Fliessmittel für Fructose dürfte sich auch Phenol sehr gut eignen. Nach Besprühen mit Naphthoresorcin waren im UV-Licht eine Frontzone und mindestens zwei neue Flecken von unterschiedlicher Farbe und geringerem RF-Wert als Fructose zu erkennen.

Phillips⁷⁾ fand nach Bestrahlung von Hexosen (Glucose, Galaktose, Mannose) Uronsäuren als einzige Produkte – vermutlich über 6-Aldohexosen gebildet, bei der Bestrahlung von Polyolen aber Aldosen (es blieb dies bisher die einzige Publikation über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Zucker). Unsere winzigkleinen Fleckchen zeigten mit zweckmässigen Sprühmitteln weder die Reaktion von Uronsäuren noch die von Ketosen. Für präparative Anreicherung reichte die verfügbare Zeit nicht mehr aus.

Mit Bezug auf die erwähnte Bildung von Aldosen aus Polyolen möchten wir beiläufig vermerken, dass es uns nicht gelungen ist, nach Bestrahlung von 6%igem wässrigem Propan-1,3-diol Malondialdehyd zu erzeugen (Nachweis mit Thiobarbitursäure). Schon die unbestrahlte Substanz zeigt starke TBA-Reaktion; eine Zunahme des TBA-Wertes nach Bestrahlung mit 2 und $10 \cdot 10^6$ rep. ist nicht eingetreten.

Experimentelles

Siehe auch I. Mitteilung!

Papierchromatographie: Die Zucker wurden in 0,14 m Lösung mit 10^7 rep bestrahlt. Papier: Whatman Nr. 1 oder besser Nr. 3 MM. Vorversuche orientierten über die aufzutragenden Mengen. Für Papier Nr. 3 MM sind zweckdienlich:

Lactoselösung	20 λ , *entsprechend 1 mg Zucker
Saccharoselösung	15 λ , entsprechend 0,75 mg Zucker
Fructoselösung	50 λ , entsprechend 1,25 mg Zucker
Glucoselösung	30 λ , entsprechend 0,75 mg Zucker

* 1 λ = 1 μ l

Als Fließmittel (aufsteigend) wurden geprüft:

n-Butanol/Eisessig/Wasser 10 : 2 : 3 (von *Weggand*¹¹) für Reduktone verwendet) und 4 : 1 : 5, Essigester/Pyridin/Wasser 2 : 1 : 2 und Phenol/Wasser (alle nach *Dedonder*¹)).

Als Sprühmittel: Anilinphthalat, Harnstoff/HCl (für Ketosen), Naphthoresorcin/HCl (für Uronsäuren und Ketoheptosen); siehe *Dedonder*¹).

Wir empfehlen dringend, jedes Chromatogramm nach dem Entwickeln im ultravioletten Licht zu betrachten, ganz gleichgültig, welches Sprühmittel angewandt worden ist. Flecken, die im Tageslicht unsichtbar sind, treten im UV klar hervor.

Zusammenfassung

1. Bei Elektronenbestrahlung wässriger Zuckerlösungen bilden sich Gase, Säuren, «Aldosen» und Reduktone; gleichzeitig verändert sich das UV-Spektrum in bemerkenswerter Weise. Je höher die Strahlendosis, desto stärker diese Veränderungen.

2. Die UV-Spektren lassen das Entstehen isolierter Carbonylgruppen vermuten. Saccharose, Lactose und Glucose zeigen unterschiedliche Spektren, was auf unterschiedliche Reaktionsprodukte schließen lässt. Sehr ähnlich sind die Spektren von Saccharose und Fructose. Wir vermuten, dass der Angriffspunkt der Veränderungen in Saccharosemolekül der Fructoserest ist.

3. Das UV-Spektrum ist pH-abhängig. Auf Besonderheiten wird hingewiesen.

4. Papierchromatogramme mit sehr hohen Dosen (10^7 rep) bestrahlter Zuckerlösungen zeigten neue, sauber getrennte Fleckchen. Ketosen oder Uronsäuren waren dabei nicht nachzuweisen.

5. Die für die Strahlenbräunung verantwortlichen reaktiven Stoffe lassen sich durch starkbasische Anionen-Austauscher in der OH'-Form gänzlich, nicht aber durch solche in der HCO₃'- oder HSO₃'-Form entfernen.

6. Reduktone sind nicht schuld an der Bräunung bestrahlter Zuckerlösungen mit Aminosäuren.

Résumé

1. Etude de l'irradiation de solutions aqueuses de sucres par des rayons cathodiques. La formation de gaz, d'acides, d'«aldoses» et de réductones a été constatée. On a suivi cette opération et ses effets par l'examen du spectre des solutions dans l'ultraviolet, ainsi que par la chromatographie sur papier.

2. L'irradiation précitée conduit à un «brunissement» de la solution traitée. Les substances responsables de ce brunissement peuvent être éliminées complètement par adsorption sur un échangeur d'ions anionique sous sa forme OH'. On a montré en outre que les réductones ne sont pas responsables du brunissement constaté.

Summary

Study of the irradiation of aqueous solutions of sugars with cathodic rays and of the resulting browning reaction. Gas, acids, «aldoses» and reductones are formed. — Control of the operation by examination of the UV spectrum of the solutions and by paper chromatography.

Literatur

- 1) *Dedonder R.*, Bull. Soc. Chim. France (1952), 874
- 2) *Gabryelski W.* und *Marchlewski L.*, Biochem. Z. 265, 50 (1933)
- 3) *Hannan R. S.*, Scientific and Technological Problems Involved in Using Ionizing Radiations for the Preservation of Food. H. M. Stationery Office, London; 1955. P. 14
- 4) *Haworth W. N. et al.*, J. Chem. Soc. (1944), 217
- 5) *Hodge J. E.*, J. Agr. Fd. Chem. 1, 928 (1953)
- 6) *Petuely F.* und *Künssberg U.*, Monatsh. 83, 80 (1952)
- 7) *Phillips G. O.*, Nature 173, 1044 (1954)
- 8) *Streuli H.*, diese Mitt. 43, 413 (1952)
- 9) *Streuli H.*, diese Mitt. 47 (1956), a) p. 241, b) p. 243, Tab. 3 b, c) p. 248, Tab. 5
- 10) *Streuli H.*, diese Mitt., (s. nächste Arbeit)
- 11) *Weygand F.*, Arkiv Kemi 3, 11 (1951)

Zersetzung bestrahlter Zucker durch Wasser unter Gasbildung

V. (letzte) Mitteilung * über chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen

Von *H. Streuli*, Zürich

Bestrahlt man feste Zucker mit hohen Dosen (10^7 rep), so treten Farbänderungen auf:

	unmittelbar nach Bestrahlung	nach 4 Wochen bei 20° C
Saccharose	rosa	rosa (kaum verändert)
Lactose	hellgelb	hellgelb (kaum verändert)
Glucose	hellgelb	bräunlichgelb
Fructose	graustichig	dunkelgrau

Fragen wir uns nach dem chromophoren System, das für die Farbe der bestrahlten Zucker verantwortlich ist, geraten wir in Verlegenheit. Das Entstehen gehäufte Doppelbindungen durch intramolekulare Abspaltungen bzw. Oxydation oder intermolekulare Kondensation ist unwahrscheinlich. So ist es denn von hohem Interesse, dass kürzlich von *O'Meara* und *Shaw*¹⁾ in bestrahlten Zuckern freie Radikale nachgewiesen wurden. Es scheint uns nicht unmöglich, dass solche Radikale auch Träger der Farbe sind.

Löst man die bestrahlten Zucker in Wasser, tritt Gasentwicklung ein. Größenordnung: 8 Millimol/Mol Saccharose $\cdot 10^7$ rep. Das Gas besteht nicht oder kleinstenteils aus CO_2 , wie eine rohe Probe ergab.

*) I.-III. Mitteilung: diese Mitt. 47, 221, 232, 236 (1956)