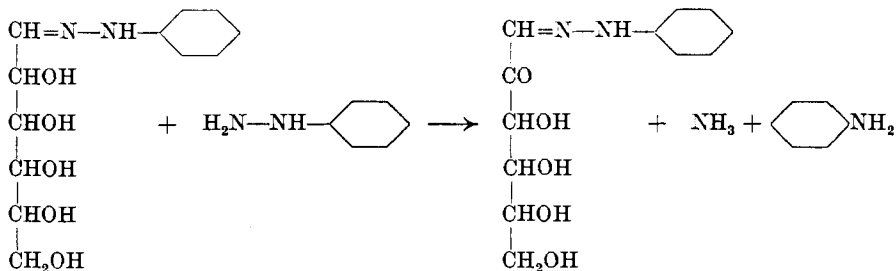


94. Darstellung und Eigenschaften des Osazones der Dehydro-ascorbinsäure

von I. Antener.

(3. VI. 37)

Beim Versetzen einer Dehydro-ascorbinsäurelösung mit einem Gemisch von Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht schon in der Kälte ein flockiger, roter Niederschlag. Die Bildung in der Kälte (bei den Osazonen der Zucker in der Hitze) ist wohl darauf zurückzuführen, dass zwei Ketogruppen schon vorgebildet sind. Mit diesen zwei Ketogruppen kann das Phenylhydrazin nun direkt reagieren. Es wird also nicht, wie bei den Zuckern, zuerst Anilin und Ammoniak abgespalten nach folgender Gleichung:



Oxydation der Ascorbinsäure.

Am besten hat sich die Oxydation mit Luft bewährt. Sie hat auch vor allen andern Oxydationsmitteln den Vorteil, dass sie keine fremden Stoffe in das Reaktionsgemisch hinein bringt.

So gab die Oxydation mit Hydroperoxyd, Eisen(III)chlorid, Chinon, Kupfer(II)sulfat schlechtere Resultate als die Oxydation durch Luft. Jedoch ist auch diese noch nicht 100-proz. Beim Stehenlassen der mit Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzten Dehydro-ascorbinsäurelösung trübt sich nach Abfiltrieren des Osazonniederschlages das Filtrat immer wieder von neuem, was für eine, durch den Gleichgewichtszustand zwischen Ascorbinsäure und Dehydro-ascorbinsäure bedingte Nachlieferung der durch das vorhandene Phenylhydrazin ständig mit Beschlag belegten Dehydro-ascorbinsäure spricht.

Ausführung.

Durch die wässrige Ascorbinsäurelösung wird ca. 4—5 Stunden ein nicht zu starker Luftstrom geleitet. Hierauf versetzt man die Lösung mit einem Gemisch von Phenylhydrazin und Natriumacetat im Verhältnis 2 : 3. Auf einen Teil Dehydro-ascorbinsäure verwendet man 3 Teile Phenylhydrazin. Nun kocht man die Lösung auf dem

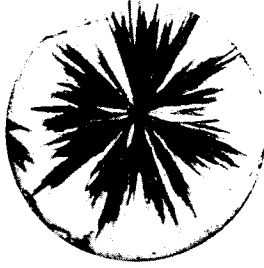


Fig. 1.

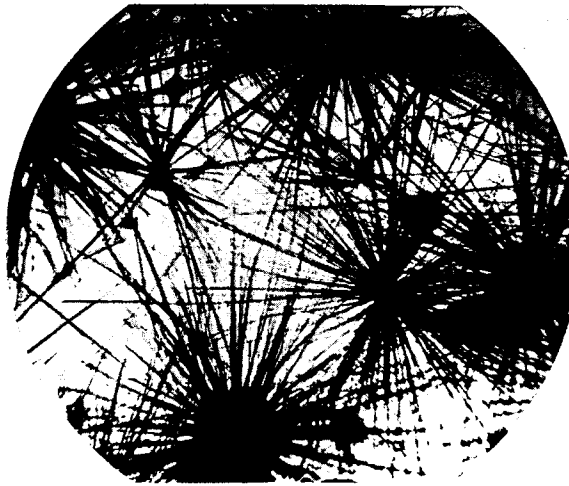


Fig. 2.

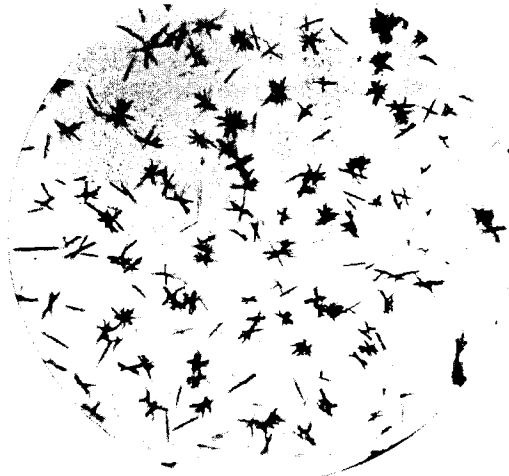


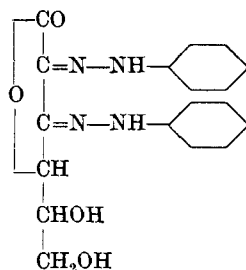
Fig. 3.

Wasserbade ca. 10—15 Minuten. Längeres Erwärmen ist nicht zu empfehlen, weil sonst leicht eine schmierige Masse entsteht. Nach dem Kochen lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ca. 12—24 Stunden stehen. Es entsteht ein gleichmässig flockiger, sehr voluminöser Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen löst man den Niederschlag direkt in Essigsäure-äthylester am Rückflusskühler. Die Verbindung wurde umkrystallisiert, bis sie einen Schmelzpunkt von 218° zeigte. Bei 218° schmilzt sie ohne Zersetzung zu einer roten Masse. Die Zersetzung setzt erst nach dem Schmelzen ein.

Die roten Krystalle zeigen die typische Sphäro-Krystallstruktur der Osazone. Neben Essigsäure-äthylester kommt als Lösungsmittel auch Chloroform in Betracht, jedoch ist die Löslichkeit in Essigsäure-äthylester grösser und die Krystalle sind viel regelmässiger. Die Photographien zeigen die Krystalle, wie sie im Lösungsmittel Essigsäure-äthylester wachsen. (Figuren 1—3.) Fig. 1 aufgenommen von Herrn Dr. von Weber.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen Wert von 15,81% N (theoretisch 15,81% N).

Dem Osazon kommt also folgende Strukturformel zu:



Herr Privat-Dozent Dr. H. Mohler, Stadtchemiker, Zürich, war so freundlich, das Absorptionsspektrum des Osazones (Fig. 4) aufzunehmen, und zwar nach seiner in den Helv. beschriebenen Aufnahmetechnik¹⁾.

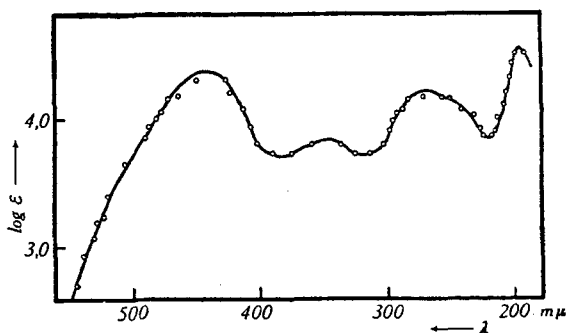
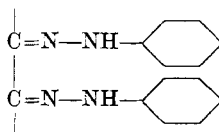


Fig. 4. Osazon der Dehydro-ascorbinsäure (in Alkohol).

¹⁾ H. Mohler und J. Pólya, Helv. 19, 283 (1936); und H. Mohler, Helv. 20, 282 (1937).

Die Kurve lässt sich nach Dr. *Mohler* wie folgt interpretieren:

Sie zeigt den Habitus des Osazonspektrums. Nach Messungen von *G. Hertzowna* und *L. Marchlewski*¹⁾ sind die Kurven von Glucosazon, Maltosazon, Arabinosazon und Rhamnosazon durch drei in den Gebieten zwischen 250—300, 300—350 und bei ~ 400 m μ auftretende Maxima ausgezeichnet, deren log ϵ -Wert zwischen 3,5 und 4,5 liegt. Das langwelligere Maximum zeigt den höchsten Extinktionswert. Das gleiche beobachtet man bei dem vorliegenden Osazon. Die Maxima liegen bei 266, 348 und 441 m μ und zeigen Extinktionswerte (log ϵ) von 4,18, 3,84 und 4,34, wobei wiederum dem langwelligsten Maximum der höchste log ϵ -Wert zukommt. Diese Maxima sind offenbar dem „Gemeinschafts-Resonator“²⁾



zuzuordnen. Je nach den Substituenten wird die Absorption dieses Resonators mehr oder weniger nach kürzeren oder längeren Wellen verschoben.

Neu ist bei dem hier gemessenen Osazon ein viertes Maximum im äussersten Ultraviolett (196 m μ). Die Kurven von *Hertzowna* und *Marchlewski* weisen dieses Maximum nicht auf, lassen jedoch in allen Fällen nach dem Band zwischen 250 und 300 m μ einen deutlichen Anstieg zu einem im kurzwelligen Ultraviolett liegenden vierten Band erkennen. Offenbar reichte der Spektralbereich der Apparaturen dieser Autoren zur Ausmessung des vierten Bandes nicht aus.

Herzlich danke ich Frl. Prof. *Woker*, Hrn. Prof. *Werder*, Sektionschef am Eidg. Gesundheitsamt, Hrn. Dr. *Mohler*, Stadtchemiker, Zürich und Hrn. Dr. *von Weber*, Kantonschemiker, Bern, für ihre gütige Hilfe bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes.

95. Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum

von H. v. Halban und B. Szigeti.

(3. VI. 37.)

Während die Ansicht, dass in verdünnten wässrigen Lösungen typische starke Elektrolyte praktisch vollständig dissoziiert seien, heute wohl allgemein anerkannt ist, haben zahlreiche Untersuchungen solcher Elektrolyte in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante unvollständige, zum Teil sogar verschwindend geringe Dissoziation ergeben. Und über die Natur des nichtdissoziierten Anteils in solchen Lösungen werden noch verschiedene Anschauungen vertreten: Einige Forscher machen keinen Unterschied zwischen der

¹⁾ Bull. Acad. Polon. Sci. Lettr. [A] 1934, 60; s. a. *Landolt-Börnstein*, Phys.-chem. Tab. 3, Erg.-Bd. 2. Teil.

²⁾ Dieser Ausdruck wurde von *D. Rădulescu*, Z. physik. Ch. [B] 5, 177 (1928), für komplizierte Gebilde von zusammengekoppelten Valenzelektronen eingeführt.