

le meilleur rendement enregistré à la fréquence 10^7 c/s a été, comme on l'a indiqué plus haut, 20 gr. d'azote au kwh (25 gr. d'ammoniac) à la pression de 100 mm. et à la puissance 1,8 watts.

RÉSUMÉ.

En utilisant l'appareillage et le mode opératoire décrits dans les précédentes publications, on a étudié l'influence de la fréquence du courant sur la production de l'ammoniac au moyen de l'arc électrique jaillissant dans les mélanges azote-hydrogène.

Par suite de l'instabilité de l'ammoniac aux températures élevées, la formation de ce corps est tout spécialement favorisée par la circulation, sur l'arc, du mélange gazeux mis en dépression (accroissement de rapidité du passage). Les meilleurs rendements ont été obtenus aux fréquences élevées, ce qui permet de maintenir un arc stable aux puissances les plus réduites. On a atteint ainsi un rendement de 25 gr. (20 gr. d'azote fixé) d'ammoniac au kwh, dépassant de beaucoup les rendements énergétiques les plus élevés obtenus jusqu'ici dans la synthèse de l'ammoniac par les décharges électriques.

L'amélioration, dans des conditions expérimentales semblables, des rendements de fixation de l'azote sous forme d'oxyde d'azote, d'acide cyanhydrique et d'ammoniac, implique une analogie des mécanismes de la fixation de l'azote au moyen des décharges électriques dans ces divers cas: identité des particules d'azote (N_2^+ et N^+ et probablement N) produites par les actions électroniques et jouant un rôle actif dans les processus de fixation.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

64. Spektren der R_1-R_1 -Systeme IV.

Spektren von *l*-Ascorbinsäure, Oxytetransäure, Reduktinsäure und α -Crotonsäure

von H. Mohler und Hanna Lohr.

(31. III. 38.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über R_1-R_1 -Systeme¹⁾ haben wir das Absorptionsspektrum des Vitamins C (*l*-Ascorbinsäure) (I), das, wie wir schon früher erwähnten²⁾, ebenfalls ein R_1-R_1 -System aufweist, näher studiert. Spektroskopisch wurde schon viel

¹⁾ III. Mitteilung Helv. **20**, 1183 (1937).

²⁾ Helv. **20**, 289 (1937).

über diese Verbindung gearbeitet¹⁾; jedoch fehlte eine vollständige Kurve, indem man sich bis jetzt auf die Feststellung des Absorptionsmaximums beschränkt hatte.

Nach *Bowden* und *Snow*²⁾ absorbiert *l*-Ascorbinsäure bei 265 m μ . *Hirst*³⁾ gibt über die Absorption dieser Verbindung folgende Verhältnisse an (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Substanz	Lösungsmittel	Konz. mg %	λ_{\max}	log ϵ
<i>l</i> -Ascorbinsäure	Wasser	2,0	265	3,97
<i>l</i> -Ascorbinsäure	Wasser + wenig Mineralsäure	2,0	245 ⁴⁾	3,98
<i>l</i> -Ascorbinsäure	Alkohol	2,0	245	3,98
Natriumsalz der <i>l</i> -Ascorbinsäure	Wasser	2,28	265	4,04

Die spektroskopische Untersuchung des Vitamins C wird erschwert durch seine Unbeständigkeit in Lösung, besonders in neutralem oder alkalischem Medium, die zu einer raschen Abnahme des Absorptionsbandes führt. Die Zersetzung des gelösten Vitamins erfährt nach verschiedenen Autoren durch Kupfersalze (auch durch andere Schwermetallsalze) eine Beschleunigung. Es wird sogar angenommen, dass die Unbeständigkeit der Ascorbinsäure allein auf geringste, als Verunreinigung vorliegende Kupfermengen zurückzuführen sei⁵⁾).

Durch Kaliumcyanid, das Kupferionen und andere Schwermetallionen komplex bindet, wird die Beständigkeit erhöht. In Übereinstimmung damit fand *Morton*⁷⁾ in einer 0,002-proz. Lösung von Ascorbinsäure ($p_H = 5$) mit 0,0002% Kaliumcyanid das höchste Absorptionsband (log $\epsilon = 4,1$; log $\frac{I}{I_0} = 1,4$; $d = 1$ cm).

¹⁾ Bezüglich der Literaturzusammenstellung sei verwiesen auf *R. A. Morton*, The application of absorption spectra to the study of Vitamins and Hormones, London (1935); *H. Rudy*, Absorptionsspektren im Dienste der Vitaminforschung, Naturw. **24**, 497 (1936); *H. Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937) und *B. Skarzynski*, Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Vitamins C, Bull. Acad. Pol. Sc. Lettr. [A] **1937**, 462.

²⁾ Nature (Lond.) **129**, 720 (1932), nach C. **1932**, II, 2673.

³⁾ Nach *Morton*, loc. cit.

⁴⁾ Die Lage des Maximums ist p_H -abhängig. Mit abnehmendem p_H wird das Band nach kürzeren Wellen verschoben, *B. Skarzynski*, loc. cit.

⁵⁾ *Morton*, loc. cit.

⁶⁾ *Barron*, *De Meio* und *Klempera*, J. biol. Chem. **112**, 625 (1936), nach *J. C. Gosh* und *P. C. Rakshit*, Bioch. Z. **289**, 15 (1936); *U. Kubli*, Festschrift für *E. C. Barrell*, Basel (1936); *H. Preis*, Diss. E. T. H. Zürich (1936); *H. Rudy*, loc. cit. Demgegenüber sind *Gosh* und *Rakshit* der Ansicht, dass die Autoxydation des Vitamins C nicht durch katalytische Wirkung des Kupfers hervorgebracht wird, sondern eine spezifische Eigenschaft der Ascorbinsäure darstellt, die von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt.

⁷⁾ loc. cit.

Spektrum des Vitamins C.

Unseren Untersuchungen lag die Absicht zugrunde, die Lichtabsorption der Ascorbinsäure über einen grösseren Spektralbereich und die Beziehung der Absorption dieser Verbindung zu ihrer chemischen Konstitution zu studieren. Während man sich bisher vorwiegend auf die Ausmessung des zwischen 240 und 270 $m\mu$ liegenden Hauptbandes beschränkte, konnten wir nun durch Ausdehnung unserer Versuche über einen wesentlich erweiterten Spektralbereich ein Absorptionsminimum und ein neues, allerdings sehr niedriges Band zwischen 350 und 400 $m\mu$ feststellen (Fig. 1). Letzteres war auf Grund der früheren Untersuchungen an α, β -ungesättigten Ketonen¹⁾, die sich durch ein Hauptband bei $\sim 240 m\mu$ und eine Vorbande bei $\sim 350 m\mu$ auszeichnen, zu erwarten, weil diese Gruppe in gewissem Sinne auch im Vitamin C auftritt. Wenn die Vorbande bisher nicht festgestellt wurde, so hängt dies offenbar damit zusammen, dass das Vorband wesentlich niedriger ist ($\log \epsilon \sim -1$) als bei Verbindungen mit ungestörter $C=C-C=O$ -Konfiguration ($\log \epsilon = 1$ bis 2) und zu dessen Feststellung mit sehr grosser Konzentration gearbeitet werden muss.

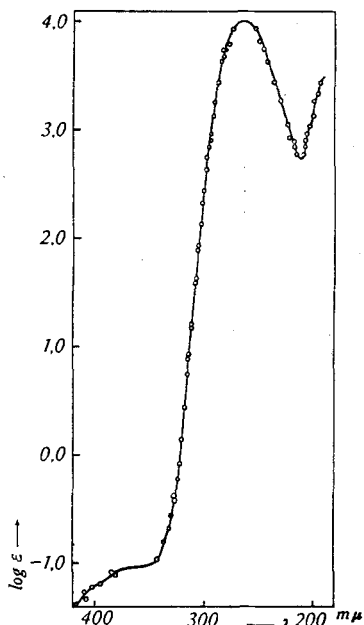


Fig. 1.

l-Ascorbinsäure in äquimolarem wässrigem Kaliumcyanid.

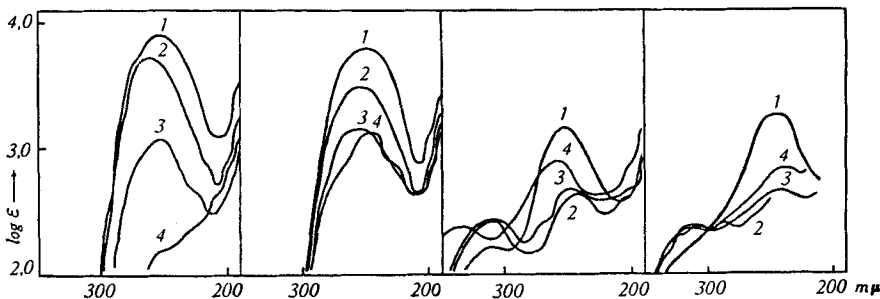
Die in Fig. 1 dargestellte Kurve wurde mit $1,25 \times 10^{-3}$ - (oberster Teil), $1,25 \times 10^{-2}$ - (mittlerer Teil) und $1,25$ -molaren (unterster Teil) Lösungen mit äquimolaren Kaliumcyanidmengen erhalten. Sie ist charakterisiert durch eine Vorbande ($\log \epsilon \sim -1$) mit einer scharfen Inflexion bei 344 $m\mu$, die zu einem starken Band bei 264 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,98$) führt. Von hier verläuft die Kurve über ein Absorptionsminimum bei 212 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,75$) zu einem $< 190 m\mu$ zu erwartenden dritten Band. Das Hauptband wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunden in der $1,25 \times 10^{-3}$ -molaren (unbelichteten) Lösung in gleicher Lage und Extinktionshöhe wie am Anfang des Versuches gefunden. Die stabilisierende Wirkung des Kaliumcyanids auf *l*-Ascorbinsäure ist damit erhärtet.

Bei der Weiterverfolgung dieser Eigenschaft des Kaliumcyanids zeigte sich jedoch, dass die Stabilisierung

¹⁾ H. Mohler, Helv. 20, 289 (1937).

entgegen der allgemeinen Annahme nicht nur auf einer komplexen Bindung der Kupferionen beruhen kann, sondern dass das Cyanid darüber hinaus auch das Vitamin beeinflussen muss.

In den Figg. 2 bis 9 sind die Kurven zweier Versuchsreihen wiedergegeben. In der ersten Reihe wurde eine $0,5 \times 10^{-3}$ -molare Ascorbinsäurelösung mit von $0,5 \times 10^{-5}$ - bis $0,5 \times 10^{-3}$ -molar ansteigenden Mengen Kupfersulfatlösung versetzt und die Extinktion sofort, nach $1\frac{1}{4}$, 5 und 24 Stunden ermittelt. Man sieht ohne weiteres, dass in der Lösung mit $0,5 \times 10^{-5}$ -molar Kupfersulfat (Fig. 3) bei ziemlich gleichbleibender Lage des Absorptionsbandes lediglich die Höhe mit der Zeit abnimmt, ein Vorgang, der am ehesten mit Verhältnissen, wie sie beim Durchleiten von Luft durch eine wässrige Ascorbinsäurelösung in beschleunigtem Masse eintreten (Fig. 2), vergleichbar ist und offenbar auf einem Oxydationsprozess beruht. Die eigentliche Katalyse des Kupferions auf die Zersetzung der Ascorbinsäure tritt erst bei dem Versuch mit $0,5 \times 10^{-4}$ -molar Kupfersulfat deutlich in Erscheinung, indem die Bande schon am Anfang wesentlich erniedrigt ist und mit der Zeit neue Banden, die auf eine tiefgreifende Veränderung der Ausgangssubstanz deuten, entstehen (Fig. 4). Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Versuch mit noch grösserer Kupferkonzentration (Fig. 5)¹⁾.



— 2

Figg. 2 bis 5.

l-Ascorbinsäure in Wasser.

Fig. 2.	Fig. 3.	Fig. 4.	Fig. 5.
$0,5 \times 10^{-3}$ -molar	$0,5 \times 10^{-3}$ -molar	$0,5 \times 10^{-3}$ -molar	$1,0 \times 10^{-3}$ -molar
Veränderung beim Durch-	Veränderung durch Kupfersulfat		
leiten von Luft.	$0,5 \times 10^{-5}$ -molar	$0,5 \times 10^{-4}$ -molar	$1,0 \times 10^{-3}$ -molar

- 1 = frisch
- 2 = nach 1 h
- 3 = nach 5 h 5', sofort gemessen
- 4 = nach 5 h 5', nach 42 h gemessen

- 1 = frisch
- 2 = nach 1 h 15'
- 3 = nach 5 h
- 4 = nach 24 h

¹⁾ Eine strenge Parallelität zwischen Kupfermenge und Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei diesen, nicht den Charakter von reaktionskinetischen Messungen beanspruchenden Versuchen nicht zu erwarten.

Werden nun kupfersulfathaltige Lösungen mit steigenden Mengen Kaliumcyanid versetzt, so müsste man nach den bisherigen Annahmen eine Stabilisierung der Ascorbinsäure mit Erreichen von zur Bindung des Kupfers genügenden Cyanidmengen erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Fig. 6 zeigt die Kurven eines Versuches mit einer $0,5 \times 10^{-3}$ -molaren Ascorbinsäurelösung mit je $0,5 \times 10^{-5}$ -molar Kupfersulfat und Kaliumcyanid. Fast gleich wie beim Versuch ohne Kaliumcyanidzusatz (Fig. 3) sinkt das Absorptionsband stetig mit der Versuchsdauer. Bei noch grösseren Kaliumcyanidmengen, $0,5 \times 10^{-4}$ -molar wird die Extinktionshöhe des Bandes zwar weniger rasch erniedrigt¹⁾ (Fig. 7), eine deutliche Stabilisierung erfolgt jedoch erst bei gleicher Molarität von Ascorbinsäure und Kaliumcyanid (Fig. 8). Aber selbst bei diesem Versuch wurde anhand einer nach 24-stündigem Stehen der Lösung ermittelten Extinktionskurve immer noch eine, wenn auch spät eintretende Veränderung der Lösung, die sich im Auftreten eines neuen Bandes bei $210 \text{ m}\mu$ zu erkennen gab, festgestellt²⁾. Die Lösung war also noch nicht vollständig stabilisiert. Dies kann nur damit zusammenhängen, dass ein Teil des Kaliumcyanids durch Kupfersulfat gebunden wurde und der Rest zur Stabilisierung des Vitamins C nicht völlig ausreichte. Durch entsprechende Erhöhung des Kaliumcyanidzusatzes (Fig. 9) wurde die erwartete grössere Stabilität erreicht. Mit diesen Versuchen dürfte ein direkter Einfluss des Kaliumcyanids auf die Stabilisierung des Vitamins C ausser Zweifel stehen.

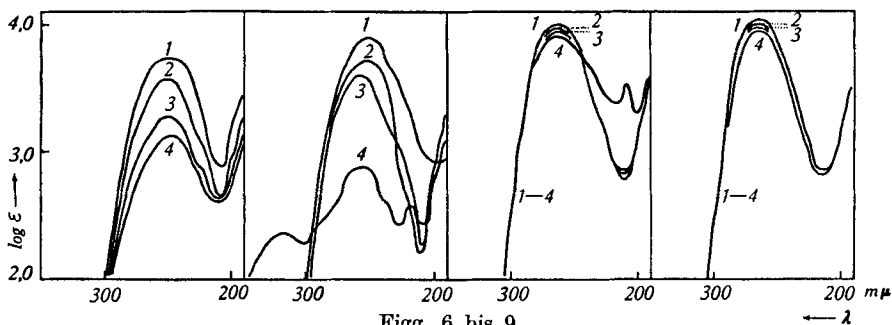


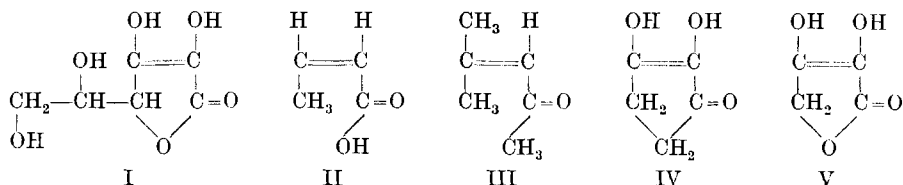
Fig. 6 bis 9.
 l-Ascorbinsäure $0,5 \times 10^{-3}$ -molar + $0,5 \times 10^{-5}$ -molar Kupfersulfat in Wasser.
 Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.
 KCN: $0,5 \times 10^{-5}$ -molar $0,5 \times 10^{-4}$ -molar $0,5 \times 10^{-3}$ -molar $0,5 \times 10^{-5}$ -molar
 + $0,75 \times 10^{-3}$ -molar

- 1 = frisch
- 2 = nach 1 h 15'
- 3 = nach 5 h
- 4 = nach 24 h

¹⁾ Das Verhältnis der komplexen Kupferionen zu den nichtkomplexen ist vom p_H abhängig. Das Kupfer ist bei 10-fachem Überschuss von Cyanion zweifellos weitgehendst gebunden. ²⁾ Ein ähnliches Band trat bereits im Versuch 7 (Fig. 7) auf.

Deutung des Spektrums des Vitamins C.

Zur Deutung des Spektrums des Vitamins C wurden folgende Modellkörper gemessen: α -Crotonsäure (II), Mesityloxyd (III), Reduktinsäure (IV) und Oxytetronsäure (V).



Mit den verwendeten Formelbildern soll über die geometrische Struktur der fünf Verbindungen nichts festgelegt sein; sie dienen lediglich zur Erleichterung der spektroskopischen Diskussion, wobei die beiden seitenständigen C-Atome des Vitamins mit Einschluss der Hydroxyl-Gruppen spektroskopisch vernachlässigt werden können. In diesem Sinne ist α -Crotonsäure als Grundsubstanz der *l*-Ascorbinsäure aufzufassen. Durch Vergleich von Crotonsäure mit Mesityloxyd lernen wir den Einfluss des Hydroxyls auf die C=O-Gruppe, in der Reduktinsäure die Rolle der beiden, der C=C-Bindung aufgepfropften polaren Gruppen (OH) und in der Oxytetronsäure ausserdem den Einfluss des Brückensauerstoffs auf die C=O-Gruppe kennen.

Das Hauptband ist einem Absorptionsvorgang in der C=C-Bindung zuzuordnen, und zwar den π -Elektronen¹⁾. Diese sind weniger fest gebunden als σ -Elektronen, weil ihre Ladung so verteilt ist, dass für sie das anziehende Feld des positiven Kerns durch die übrigen Elektronen stärker abgeschirmt ist als für Elektronen „erster Art“ (σ -Elektronen). Aus diesem Grunde sind sie leichter anregbar, und entsprechend absorbieren ungesättigte und aromatische Verbindungen langwelliger als gesättigte Verbindungen²⁾. π -Elektronen sind gegen äussere Einflüsse nicht abgesättigt, sondern in der Lage, mit anderen Systemen in Koppelungsbeziehung zu treten. Dies führt dann zu einer weiteren Lockerung. So absorbieren Systeme mit C=C—C=C- oder C=C—C=O-Gruppen langwelliger als Systeme mit nur einer C=C-Bindung¹⁾.

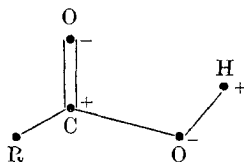
Bemerkenswert bleibt der Einfluss einer OH-Gruppe auf die C=O-Bindung, wie er anhand der Carboxylgruppe verfolgt werden kann. Säuren absorbieren kurzwelliger als Aldehyde. Die Hydroxylgruppe wirkt daher festigend auf die π -Bindung der C=O-Gruppe, was auf Grund der aus Dipolmomentmessungen³⁾ ableitbaren La-

¹⁾ H. Mohler, *Helv.* **20**, 1183 (1937); s. a. E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin (1938).

²⁾ E. Hückel, *loc. cit.*

³⁾ J. Errera, *Moment électrique et structure moléculaire*, Paris (1935).

dungsverteilung und geometrischen Struktur der COOH-Gruppe ohne weiteres verständlich wird. Danach kompensieren sich die Bindungsmomente $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ und $\overset{-}{O}-\overset{+}{H}$ zum Teil, so dass die freie Drehbarkeit aufgehoben wird und der OH-Arm nur noch kleine Drehschwingungen um die Gleichgewichtslage ausführt¹⁾.



Infolge der Beanspruchung der C=O-Gruppe durch das Hydroxyl ist der lockernde Einfluss der ersteren auf die π -Elektronen der C=C-Bindung kleiner als in α, β -ungesättigten Ketonen. Crotonsäure muss somit kurzwelliger absorbieren als beispielsweise Mesityloxyd, jedoch langwelliger als ein System mit lediglich einer C=C-Bindung, was mit dem Experiment im Einklang steht. In Alkohol zeigen Cholesterin, α -Crotonsäure und Mesityloxyd folgende Absorptionsmaxima:

Cholesterin: $< 200 \text{ m}\mu$, Crotonsäure: $204 \text{ m}\mu$ und Mesityloxyd: $238 \text{ m}\mu$.

Die Reduktinsäure kann spektroskopisch in erster Annäherung aufgefasst werden als ein Mesityloxyd, dessen C=C-Gruppe zwei Hydroxyl-Gruppen aufgepfropft wurden. Der Effekt wirkt sich bathochrom aus (λ_{max} in Alkohol: $268 \text{ m}\mu$). Die Verschiebung beträgt $30 \text{ m}\mu$. Der bathochrome Effekt, der aus der Aufpfropfung von polaren Gruppen resultiert, deckt sich mit den Beobachtungen von *D. Radulescu*²⁾.

In der Oxytetransäure tritt ausserdem der Einfluss des Brückensauerstoffs in Erscheinung. Diese Verbindung absorbiert in Alkohol bei $242 \text{ m}\mu$. Der Effekt ist somit hypsochrom und spricht für eine gleichsinnige Beanspruchung der C=O-Bindung durch den Brückensauerstoff wie durch die OH-Gruppe. Der bathochrome Effekt der beiden OH auf die C=C-Bindung wird durch den hypsochromen Einfluss des Brückensauerstoffs auf die C=O-Gruppe³⁾ zu einem erheblichen Teil kompensiert, denn es beträgt:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{max}} \text{ Reduktinsäure} - \lambda_{\text{max}} \text{ Crotonsäure} &= 64 \text{ m}\mu \\ \lambda_{\text{max}} \text{ Oxytetransäure} - \lambda_{\text{max}} \text{ Crotonsäure} &= 38 \text{ m}\mu \\ \lambda_{\text{max}} \text{ Reduktinsäure} - \lambda_{\text{max}} \text{ Oxytetransäure} &= 26 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

¹⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin (1934).

²⁾ Z. physikal. Ch. [B] 5, 189 (1929).

³⁾ Die Frage, ob und wie weit der Ringschluss mit in Rechnung zu setzen ist, bleibt offen. Jedenfalls ist ein allfälliger Einfluss nicht gross. Zudem ist über die Beständigkeit des Lactonringses dieser Systeme in Lösung noch wenig bekannt.

Nach diesen Überlegungen ist es möglich, die Absorption der *l*-Ascorbinsäure vorauszusagen. Die Kurve muss den Habitus der Crotonsäurekurve im Spektralbereich der Oxytetrone Säure aufweisen¹⁾. Figg. 1 und 10 bestätigen diese Annahme²⁾.

$$\lambda_{\max} \text{ } l\text{-Ascorbinsäure} = 246 \text{ m}\mu \text{ (in Alkohol)}$$

Ein weiterer Beweis dafür, dass dieses Hauptband einem Absorptionsvorgang in der C=C-Bindung zukommt, ist in der Abhängigkeit der Lage des Maximums vom Dipolmoment des Lösungsmittels zu sehen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf einen Chromophor ist ein sehr komplexer, nicht einheitlicher Vorgang, der nach *Scheibe*³⁾ durch die Wirkung elektrischer Felder der Molekeln zu verstehen ist. So hatte *Scheibe* beim C=C-Band des Mesityloxydes mit steigendem Dipolmoment des Lösungsmittels einen bathochromen Effekt festgestellt⁴⁾. Dies trifft nach unseren Messungen auch für die *l*-Ascorbinsäure zu (Tabelle 2).

Infolge der Unlöslichkeit von *l*-Ascorbinsäure in Hexan wählten wir Dioxan als Lösungsmittel, das einen Vergleich mit den Messungen in dem dipolfreien Hexan noch am ehesten gestattet.

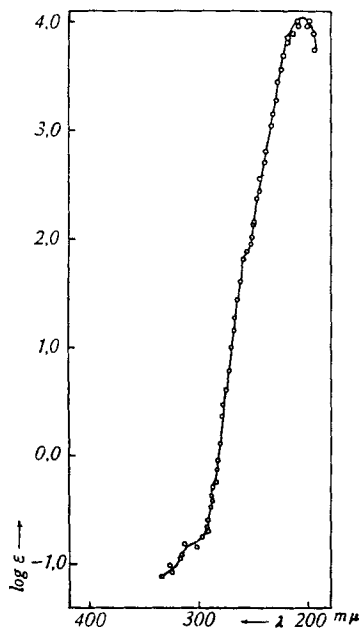


Fig. 10.
 α -Crotonsäure in Wasser.

Tabelle 2.

Substanz	Hexan $\mu = 0 \text{ D}$	Dioxan $\mu = 0,4 \text{ D}$	Äthylalkohol $\mu = 1,70 \text{ D}$	Wasser $\mu = 1,84 \text{ D}$
Mesityloxyd . . .	229, m μ	—	237 m μ	244, m μ
Vitamin C . . .	—	241 m μ	246 m μ	252 m μ

¹⁾ Dimethyl-ascorbinsäure absorbiert bei 235 m μ , Diamino-tetrone Säure bei 270 m μ , *Michael* und Mitarbeiter, A. **519**, 70 (1935); B. **70**, 1862 (1937).

²⁾ Die Kurve der Crotonsäure zeigt bei 255 m μ ($\log \epsilon = 1,9$) eine schwache Inflexion, die bei der Ascorbinsäurekurve nicht beobachtet wurde.

³⁾ *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9, Abschnitt IV, Leipzig (1936).

⁴⁾ *Hausser, Kuhn* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. [B] **29**, 363—454 (1935) beobachteten bei Polyen-aldehyden denselben, bei Polyen-carbonsäuren den umgekehrten Effekt. Auf S. 374 haben diese Autoren, offenbar versehentlich, zwar den entgegengesetzten Schluss gezogen; ihre Resultate lassen jedoch eindeutig nur unsere Auslegung zu.

Nun ist auf einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des Absorptionsbandes des Vitamins C gegenüber demjenigen des Mesityloxyds und der Crotonsäure hinzuweisen. Während sich *l*-Ascorbinsäure in wässriger Lösung sehr labil verhält, ist Mesityloxyd stabil, d. h. das Absorptionsband bleibt in Lage und Höhe unverändert (Tabelle 3); desgleichen zeigte Crotonsäure nach 16 Stunden (Schluss des Versuches) keine Veränderung im spektralen Verhalten.

Tabelle 3.
Mesityloxyd in Wasser $0,5 \times 10^{-3}$ -molar

Zeit	λ_{\max} in $m\mu$	$\log \epsilon$
3'	244	3,88
1 h 15'	244	3,87
5 h	244	3,87
24 h (Schluss des Versuches)	244	3,87

Rolle des Kaliumcyanids.

Wie beim Vitamin C trat bei der Reduktin- und Oxytetransäure in wässriger Lösung eine baldige Abnahme des Absorptionsbandes ein und analog dem erstern liessen sich diese beiden Verbindungen durch Kaliumcyanid stabilisieren¹⁾. Auffälligerweise wird dabei das Absorptionsband erhöht und nach längeren Wellen verschoben, während auch hier sich das Mesityloxyd indifferent verhält. Bei der Crotonsäure sind die Verhältnisse infolge der bereits erheblichen Absorption des Lösungsmittels im Gebiet von 200—210 $m\mu$ unsicher und werden deshalb nicht berücksichtigt. Für die übrigen vier Verbindungen finden sich die Messungen in Tabelle 4.

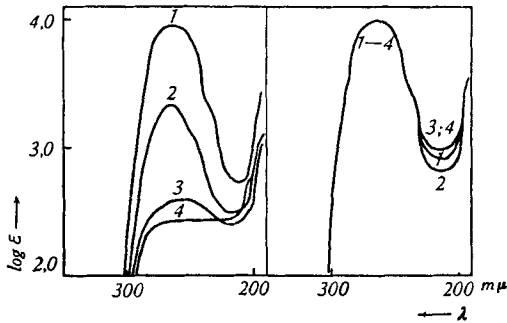
Tabelle 4.
 $0,5 \times 10^{-3}$ -molare Lösungen in Wasser (W) bzw. in $0,5 \times 10^{-3}$ -molarer Kaliumcyanidlösung (K)

Substanz	Lösungsmittel	λ_{\max} $m\mu$	$\log \epsilon$
Vitamin C	W	252	3,88
„	K	264	3,98
Reduktinsäure	W	267	3,95
„	K	279	4,19
Oxytetransäure	W	246	3,87
„	K	262	4,10
Mesityloxyd	W	244	3,88
„	K	244	3,86

¹⁾ In alkoholischer Lösung sind diese 3 Substanzen nach unseren spektroskopischen Messungen längere Zeit stabil.

Durch Kaliumcyanid wird das p_H erhöht. Es stellte sich daher die Frage, ob die Stabilisierung mit diesem Vorgang zusammenhänge. Zur Abklärung wurde in gepufferten Lösungen gemessen. Mit $p_H = 8$ erhielten wir unter den gegebenen spektroskopischen Bedingungen gar keine Absorption und mit $p_H = 7$ ein Band bei $257 m\mu$, dessen Höhe jedoch nur $\log \varepsilon = 2,48$ erreichte, also wesentlich niedriger war als in den anderen Fällen.

In einer Ascorbinsäurelösung mit Puffer $p_H = 5,29$ trat das charakteristische Band in normaler Höhe wieder auf, um jedoch nach einiger Zeit zu verschwinden (Fig. 11). Stabilisierung wurde erst nach Zusatz von Kaliumcyanid festgestellt¹⁾ (Fig. 12). Der Effekt des Kaliumcyanids ist somit im wesentlichen nicht in einer p_H -Änderung, sondern in einer chemischen Wirkung auf die Ascorbinsäure zu suchen.



Figg. 11 und 12.

l-Ascorbinsäure $0,5 \times 10^{-3}$ -molar in Pufferlösung $p_H = 5,29$.

Fig. 11.

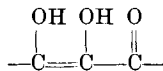
Fig. 12.

ohne Kaliumcyanid.

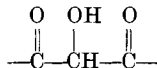
mit $0,5 \times 10^{-3}$ -molar
Kaliumcyanid.

- 1 = frisch
2 = nach 1 h
3 = nach 5 h
4 = nach 24 h

Im Vitamin C liegt (wie in der Reduktin- und Oxytetrone Säure) die Endiolgruppierung



vor, die in einer tautomeren Form als β -Keto-Verbindung

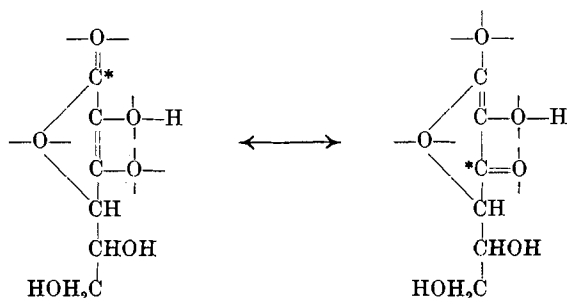


¹⁾ In beiden Fällen liegt das Band an derselben Stelle (264 bzw. 265 $m\mu$). Der bathochrome Effekt des Kaliumcyanids bleibt also aus. Es ist dies nicht überraschend, weil das Gebiet von 265 $m\mu$ ohnehin eine der extremen Lagen des Hauptbandes darstellt, eine weitere Verschiebung nach längeren Wellen daher nicht mehr möglich ist.

reagieren kann, um durch die leichte Abgabe von zwei Wasserstoffatomen in die —CO—CO—CO-Form überzugehen¹⁾.

Diese ausserordentlich labile Gruppierung ist im Sinne der englischen und amerikanischen Schule als „Resonanzsystem“²⁾ aufzufassen, und die nächstliegende Erklärung der stabilisierenden Wirkung des Vitamins C durch Kaliumcyanid bzw. Cyanion wäre dann in einer Blockierung dieses Systems durch letzteres zu suchen.

Nach Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. G. Schwarzenbach, z. Z. New York³⁾, ist eine solche Blockierung theoretisch durchaus möglich, weil das bei der Abgabe eines Protons entstehende Ion zwei elektrophile Kohlenstoffatome (*) besitzt⁴⁾.



Die beiden mit Stern bezeichneten Kohlenstoffatome sind nach Hrn. Prof. Schwarzenbach wahrscheinlich die Ursache der geringen Beständigkeit des Ions in alkalischer Lösung, weil sich an diesen Stellen das Hydroxylium anlagert. Dieses wird stark acidifiziert und kann durch Verlust des Protons in einen so guten Elektronenlieferanten verwandelt werden, dass das C-Atom gezwungen wird, sich vom benachbarten C-Atom zu trennen. Dadurch wird die Molekel gesprengt. An der gleichen Stelle wird Cyanion angelagert. In diesem Fall tritt Zerfall der Molekel nicht ein, denn die Cyangruppe kann kein Proton verlieren und hat keine freien Elektronenpaare, die auf das C-Atom plötzlich übertragen, zur Sprengung der Molekel führen würde. Die Stabilisierung durch Kaliumcyanid beruht somit auf einer Besetzung der Angriffspunkte des Vitamins durch ungefährliche Gruppen, d. h. auf einer Blockierung des Systems. Somit kommt Herr Prof. Schwarzenbach zu den gleichen Schlussfolgerungen wie wir. Be-

¹⁾ T. Reichstein, Festschrift für E. C. Borell, Basel (1936).

²⁾ E. Hückel (loc. cit.) regt in Übereinstimmung mit Ingold, Arndt und Eistert an, nicht von „Resonanz“, sondern von „Mesomerie“ zu sprechen.

³⁾ Briefliche Mitteilung, die wir auch an dieser Stelle verbindlichst verdanken.

⁴⁾ In den Formeln bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar und die elektrischen Gleichgewichte werden wie jetzt allgemein üblich mit dem Pfeil mit Doppelkopf angedeutet.

merkwürdig ist noch, dass auch bei diesen Resonanzbetrachtungen das fünfte und sechste Kohlenstoffatom mit den beiden Hydroxylgruppen ausser Ansatz fällt.

Deutung der Vorbande.

Was nun die Deutung der neu gefundenen Vorbande anbetrifft, so wurde bei α, β -ungesättigten Ketonen¹⁾ gezeigt, dass sie einem Elektronensprung in der CO-Gruppe zukommt. Bei der Entstehung dieses Bandes spricht man von „verbotenen Übergängen“²⁾, wodurch ihre geringe Intensität bei Carbonylverbindungen verständlich wird. Da das Band bei Vitamin C und Crotonsäure noch niedriger ist als bei Carbonylverbindungen, ist die Übergangswahrscheinlichkeit, offenbar unter dem Einfluss des Brückensauerstoffs bzw. der Hydroxylgruppe auf die C=O-Bindung, kleiner geworden.

Für experimentelle Mitarbeit und für die Feinzeichnung der Kurven danken wir Herrn J. Sorge.

Experimenteller Teil.

l-Ascorbinsäure (*Hoffmann-La Roche*) war rein weiss und wurde direkt verwendet.

Zur Oxydation der Ascorbinsäure wurde folgendermassen verfahren: Durch 300 cm³ einer wässrigen, $0,5 \times 10^{-3}$ -molaren Ascorbinsäurelösung in einer Waschflasche wurde während 5 Stunden ein gleichmässiger, getrockneter Luftstrom geleitet und stündlich je 30 cm³ des Reaktionsgemisches untersucht.

Oxytetronsäure wurde uns von Hrn. Prof. Dr. T. Reichstein, Zürich, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Das Präparat wurde nach *Micheel* und *Jung*³⁾ hergestellt, zur vollständigen Reinigung im Molekularkolben bei 0,02 mm und 150° sublimiert und zweimal aus Aceton-Benzol umkrystallisiert. Smp. 154°. Eine Probe wurde offen abgefüllt, im Exsikkator getrocknet und eine andere im Vakuum eingeschmolzen. Spektroskopisch waren beide identisch.

Reduktinsäure⁴⁾ verdanken wir ebenfalls Hrn. Prof. Reichstein. Das Präparat wurde zur vollständigen Reinigung bei 0,02 mm und 150° sublimiert und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Crotonsäure puriss. (*Schuchardt*) vom Smp. 70,2° bildete weisse Krystalle und wurde sofort nach Erhalt spektroskopisch untersucht.

Mesityloxyd reinst (*Fraenkel* und *Landau*) wurde frisch destilliert, ein niedrig siedender Vorlauf abgetrennt und die Haupt-

¹⁾ Helv. 20, 289 (1937).

²⁾ G. Scheibe und W. Frömel, loc. cit.

³⁾ B. 66, 1291 (1933); 67, 1660 (1934).

⁴⁾ Helv. 16, 988 (1933) und 17, 390 (1934).

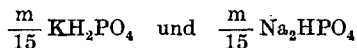
fraktion vom Sdp. 129—131° aufgefangen. Mikro-Sdp._{733 mm} 130,6° (nach *Emich*; korr.).

Als *Lösungsmittel* dienten: Kohlendioxyd-freies, destilliertes Wasser; optisch reiner Alkohol; wässrige Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumcyanid und Gemische der letzteren. Die Substanz wurde im Masskolben in wässrigem Kaliumcyanid gelöst und die berechnete wässrige Lösung von Kupfersulfat zugefügt und hierauf mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

In Hexan waren Ascorbinsäure, Oxytetransäure und Reduktinsäure selbst in der Siedehitze höchstens spurenweise löslich. Eine messbare Absorption wurde in diesem Lösungsmittel nicht festgestellt.

Dioxan (Sdp._{731 mm} 101,2°) löste Ascorbinsäure nur in der Wärme. Die gemessene Lösung war 0,00039-molar.

Die Pufferlösungen $p_H = 7$ (50 cm³ 0,2-m. KH₂PO₄ und 29,63 cm³ 0,2-m. NaOH, verdünnt auf 200 cm³ mit destilliertem Wasser) und $p_H = 8$ (50 cm³ 0,2-m. KH₂PO₄ und 46,80 cm³ 0,2-m. NaOH, verdünnt auf 200 cm³ mit destilliertem Wasser) wurden uns in verdankenswerter Weise von Hrn. Dr. A. G. *Epprecht*, Zürich, zur Verfügung gestellt. Für $p_H \sim 5$ schied wegen zu starker Eigenabsorption Phtalatpuffer aus. Der verwendete, von Hrn. Dr. *Epprecht* empfohlene Puffer $p_H = 5,288$ bestand aus einer Lösung von



im Verhältnis von 9,75 : 0,25.

Die $0,5 \times 10^{-3}$ -molare Ascorbinsäurelösung in Wasser zeigte vor und nach der Belichtung ein p_H von 4,6 (Chinhydron).

Die Spektroskopie begann jeweils unmittelbar nach dem Lösen der Substanz und wurde nach genauen Zeitabschnitten wiederholt.

Alle Gefässe wurden vor Gebrauch mit Wasserdampf gründlich gespült, die gelöste Substanz in braune Fläschchen mit Schliff von 30 cm³ Inhalt abgefüllt und unter Luftausschluss bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Die spektrophotometrische Messtechnik wurde früher beschrieben¹⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ Helv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).